

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard SICLET

Licencié ès-Sciences

Maitre-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

Première Thèse

ÉTUDE DES RÉACTIONS D'ÉCHANGES IONIQUES ENTRE UNE
SOLUTION AQUEUSE ET UNE PHASE SOLIDE CONSTITUÉE
D'UN OXYDE OU D'UN HYDROXYDE TRÈS DIVISÉ

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Mars 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. C. BYRAUD.....	Président
S. TEICHNER.....	} Examineurs
B. CLAUDEL.....	
Y. TRAMBOUZE....	
M ^{me} J. LENOIR.....	
M. D. MASSIGNON.....	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard SICLET

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

Première Thèse

ÉTUDE DES RÉACTIONS D'ÉCHANGES IONIQUES ENTRE UNE
SOLUTION AQUEUSE ET UNE PHASE SOLIDE CONSTITUÉE
D'UN OXYDE OU D'UN HYDROXYDE TRÈS DIVISÉ

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 30 Mars 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. C. EYRAUD.....	Président
S. TEICHNER.....	} Examineurs
B. CLAUDEL.....	
Y. TRAMBOUZE	
M ^{me} J. LENOIR.....	
M. D. MASSIGNON.....	

THÈSES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

ESCI 1911

Présentée par M. Louis BÉGIN

Thèse de

ÉTUDE DES RÉACTIONS D'ÉCHANGES IONIQUES ENTRE UNE
SOLUTION AQUEUSE ET UNE PHASE SOLIDE CONSTITUÉE
D'UN OXYDE DE BISMUTH



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON

MM. MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA

MM. JAFFARD
EYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie.
PRETTRE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie générale II.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique générale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
DUFAY Jean, Astronomie.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie Biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-Physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.

MM. BOIDIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.
MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS de CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN-ADAD, Chimie.
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysiologie.
MAURY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.
GAUME, Physique expérimentale.
UZAN, Physique S. P. C. N.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON, Mathématiques.
LAFORGUE, Physique.
LEGAY, Zoologie expérimentale S. P. C. N.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GINET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
Mlle. MAITROT, Physique.
GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématiques.

d'INCAN, Physique.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.
CHERY, Physique.
BERGEON, Physique C. S. U.
Mlle. GAUTHERON, Chimie Biologique.
DESCOTES, Chimie organique.
ERBEIA, Physique.
Mme ERICSON, Physique générale.
LEMOIGNE, Botanique.

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL, Mécanique.
MATHIEU, Mécanique des Fluides.
PICARD Philippe, Mathématiques.
DEMARCO, Géologie générale.
MICHEL Georges, Biochimie.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.
TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS, Physique Electricité.
PICARD Claude, Mathématiques.
SCHMITT, Physique M. P. C.
LAURENT, Chimie organique.

ROT, Mathématiques.
BETHOUX, Mathématiques T. M. P.
Mlle CALAIS, Mathématiques C. S. U.
GUSAKOW, Physique.
Mlle THOMAS, Chimie minérale.
COLOBERT, Physiologie.
AUBIN, Analyse numérique.
BUCHWALTER, Mathématiques.
BOUZON, Mathématiques C. S. U.
COSNIER, Psychophysiologie.
Mlle. LAMOURE, Biologie végétale.
PORTHAULT, Chimie C. S. U.
VALLET, Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

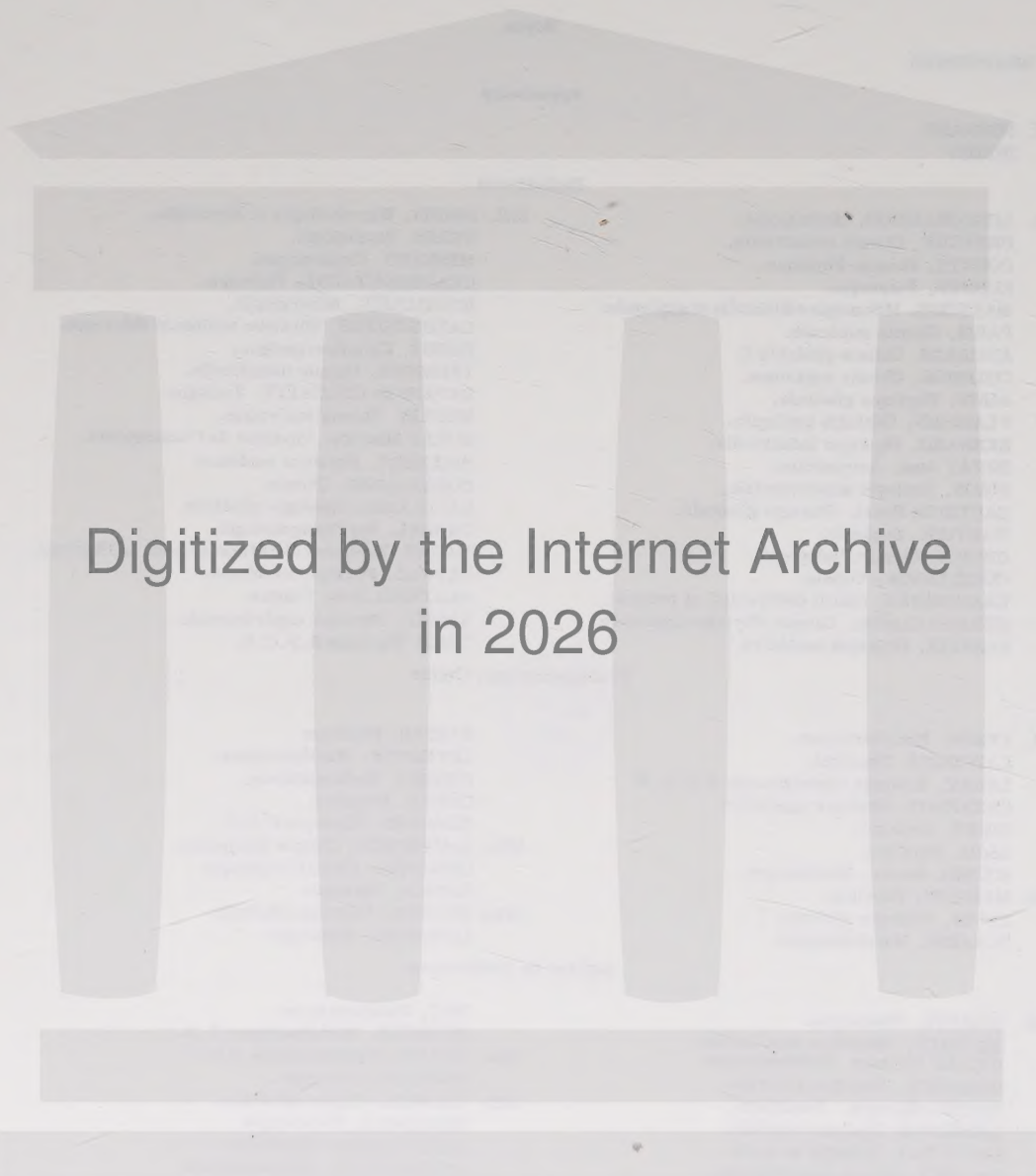
M. PIERRON, Chimie.

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0001

A Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD

En témoignage de profonde et respectueuse gratitude.

A mes Parents

A ma Femme

A mon Frère

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire et sous la direction de Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD. Qu'il me permette de lui exprimer ma très vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu y porter, la confiance qu'il m'a témoignée et la formation scientifique que j'espère avoir acquise grâce aux conseils qu'il m'a prodigués.

Je prie Monsieur le Professeur S. TEICHNER de croire à ma reconnaissance pour les suggestions qu'il a bien voulu me faire dans le cadre de la structure électronique des oxydes non stoechiométriques.

Je suis heureux d'adresser ici mes vifs remerciements à Madame J. LENOIR, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a participé activement à l'ensemble de ce travail m'apportant à la fois ses conseils précieux et son aide amicale.

Ces recherches ont pu être poursuivies en partie grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique que je remercie en la personne de Monsieur C. FREJACQUES, Chef du Département de physico-chimie, et de son adjoint Monsieur D. MASSIGNON.

Que Monsieur le Professeur S. TEICHNER, Monsieur B. CLAUDEL Maître de Conférences, Monsieur Y. TRAMBOUZE Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, et Monsieur D. MASSIGNON trouvent ici l'expression de ma gratitude pour avoir accepté d'être membres du jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. GERY, sa collaboration fructueuse et amicale m'a souvent fait gagner un temps précieux, Mademoiselle C. BARDOT qui a réalisé les clichés de microscopie électronique et Monsieur S. BIENFAIT qui a effectué les mesures de surface spécifique.

Je tiens à exprimer à tous mes camarades de laboratoire mon amicale sympathie.

INTRODUCTION

Les limites d'un cristal constituent une zone perturbée qui possède des propriétés chimiques pouvant n'affecter que la couche superficielle d'atomes. Aucune théorie ne permet à l'heure actuelle de prévoir l'évolution structurale d'une interface solide-liquide ou solide-gaz en fonction de la composition et de la structure des deux phases contigües. Les propriétés d'interface sont cependant utilisées depuis longtemps dans diverses branches de l'industrie. Ainsi l'adsorption joue un rôle essentiel dans la catalyse chimique hétérogène ^(1 à 4). Au contact d'une solution aqueuse un très grand nombre de solides sont susceptibles d'échanger des anions et des cations superficiels. Les résines synthétiques ^(5 à 9), les sols ^{(10) (11)}, certains adsorbants de chromatographie ^{(12) (13)}, les zéolithes ⁽¹⁴⁾ manifestent cette propriété.

De nombreux travaux traitent des échanges entre solides et liquides ^(15 à 19). Ils montrent que l'adsorption d'ions sur les oxydes et hydroxydes n'est pas justiciable dans la plupart des cas de l'isotherme de FREUNDLICH ^(20 à 24). L'influence de facteurs structuraux et surtout du pH sont nettement mis en évidence ^(25 à 27). Il semble maintenant admis de traiter le problème dans le contexte de la loi d'action de masse ^{(28) (29)}. Ainsi MAATMAN et collaborateurs ont pu calculer les constantes d'équilibre relatives à l'échange entre les protons d'un gel de silice et les cations métalliques de la solution ⁽³⁰⁾. KOLARIK et SZLAUR ont poursuivi une étude semblable sur l'hydroxyde de manganèse ⁽³¹⁾. Malheureusement tous ces auteurs ne se sont pas rendus compte que les échanges d'anions et de cations étaient des phénomènes non indépendants les uns des autres et que l'existence d'une constante d'échange anionique ou cationique n'était possible que dans des cas particuliers limites. Dans le cas général de l'adsorption d'ions sur les oxydes ou les hydroxydes la notion de constante d'échange est liée à celle de "complexe superficiel" à la fois anionique et cationique.

Le but de ce travail est l'étude du comportement de diverses aluminés et d'un gel mixte silice-alumine vis à vis de solutions aqueuses de certains sels métalliques. Les résultats des expériences de chimisorption sont interprétés en termes de réactions d'échanges équilibrées dont les constantes sont calculées.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE L'ETUDE DES EQUILIBRES EN PHASE HETEROGENE

I - RAPPEL DES DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION

1/ L'adsorption physique

Que l'adsorbat soit liquide ou gazeux, elle est caractérisée par des liaisons de type VAN DER WAALS. L'énergie mise en jeu est faible, de l'ordre de quelques kilocalories ^{(32) (33)}.

2/ L'adsorption chimique

L'énergie d'adsorption plus élevée est comparable à celle des réactions chimiques. On distingue deux modes limites de liaison pour les complexes formés.

a) La liaison de covalence correspond à la mise en commun de un ou plusieurs électrons. Les complexes obtenus par chimisorption sur les sites acides de LEWIS de certains catalyseurs en fournissent des exemples ^{(4) (34) (35)}.

b) La liaison d'électrovalence est due à l'attraction électrostatique entre des ions ou des groupements chargés. L'acidité protonique ⁽³⁶⁾ ainsi que le phénomène d'échange d'ions font intervenir ce mode de liaison ⁽¹⁶⁾.

II - LOIS REGISSANT LA CHIMISORPTION

1/ Notion de surface homogène ou hétérogène

Si les propriétés de la surface du solide sont les mêmes en tous les points, celle-ci est dite géométriquement homogène. Dans le cas idéal où d'une part le solide n'adsorbe qu'un seul ion d'une solution et où d'autre part l'énergie de chimisorption est constante, le phénomène obéit à la relation de LANGMUIR ^{(33) (92)} :

$$q = \frac{NKC}{1 + KC} \quad \text{avec} \quad K = Ae^{-Q/RT}$$

K étant la constante d'équilibre d'adsorption, C la concentration de l'ion en solution, q la quantité de substance adsorbée, N le nombre total de sites actifs et Q la chaleur de réaction. Cette expression rend compte de la saturation de la surface.

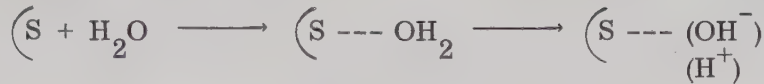
Si la surface considérée n'est pas homogène, nous appellerons N_Q le nombre de sites d'énergie Q. Il sera alors possible de déterminer pour une même surface plusieurs constantes d'équilibre correspondant à chacun des types de sites. D'autre part si la solution contient plusieurs ions susceptibles d'être adsorbés, les quantités de chacun des ions adsorbés sont fixées par les valeurs respectives des constantes relatives à chaque ion.

2/ Notion de site double anionique et cationique

Les travaux relatifs à la chimisorption par les oxydes métalliques ou les gels mixtes font intervenir en général deux modèles de représentation des sites actifs. Ceux-ci peuvent être dus soit à un excès local de charge négative, soit au contraire à un déficit électronique. Dans le premier cas le remplacement isomorphe d'un atome métallique du réseau d'un oxyde par un autre atome métallique de valence inférieure entraîne la fixation d'un proton ou d'un cation alcalin. Cette condition réalisée dans le cas des gels mixtes silice-alumine est rendue responsable de l'acidité de BRONSTEDT ^{(37) (38)}. Selon TRAMBOUZE les protons s'unissent aux hydroxyles voisins, sous l'influence d'un traitement thermique, pour créer l'acidité de LEWIS. La seconde hypothèse fait intervenir la tendance pour un atome d'aluminium superficiel à compléter son octet par fixation d'une base de LEWIS. Sous l'influence des propriétés électrophiles plus ou moins renforcées du centre acide de LEWIS, TAMELE ⁽³⁹⁾ admet qu'une molécule d'eau ainsi chimisorbée peut être dissociée, le groupement OH faisant partie intégrante du réseau alors que le proton est retenu par attraction électrostatique. Cette hypothèse a l'avantage d'expliquer à la fois l'acidité de LEWIS et l'acidité protonique d'un gel mixte ou d'un oxyde pur ainsi que le passage d'une forme à l'autre ^{(40) (89)}.

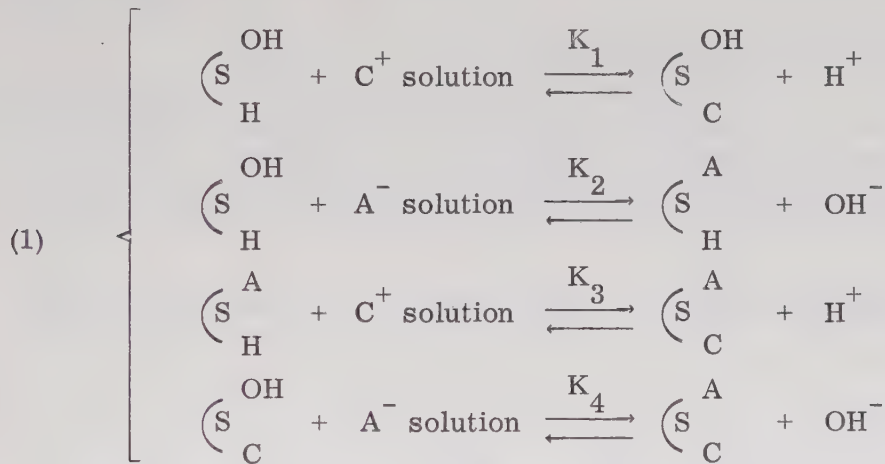
Dans le cadre de l'étude des échanges anioniques et cationiques, il semble difficile d'appliquer l'un ou l'autre de ces schémas sans faire d'hypothèses complémentaires. En effet d'après ces théories seul le proton du complexe superficiel serait échangeable avec un autre cation en solution. Le mécanisme de l'échange anionique a été très peu étudié jusqu'à présent ⁽³⁰⁾. Aucun auteur à notre connaissance n'avait établi de relation entre la capacité d'échange anionique et la capacité d'échange cationique. Ce fait a été récemment mis en évidence dans notre laboratoire à l'occasion de l'étude de plusieurs aluminés ^{(42) (45)}. Nous avons observé également un accroissement simultané de "l'acidité" et de la "basicité" d'une alumine soumise à un traitement thermique préalable ⁽⁴³⁾. L'interférence des échanges anioniques et cationiques ^{(44) (45)} permet d'avancer l'hypothèse qu'un centre actif est constitué d'une fonction acide et d'une fonction basique associée.

Considérons une surface pure d'un oxyde ou d'un hydroxyde en présence d'eau pure. Nous représentons par $\left(\begin{smallmatrix} S \\ \text{---} \end{smallmatrix} \right)$ les sites actifs capables de chimisorber des molécules d'eau selon la réaction :



$\left(S \right)$ est soit un atome de métal, soit un groupe d'atomes. En présence d'une solution saline d'ions monovalents, par exemple, les sites $\left(S \text{ --- } \begin{smallmatrix} OH^- \\ (H^+) \end{smallmatrix} \right)$ que nous représen-

terons plus simplement par $\left(S \begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix} \right)$ interviennent comme échangeurs anioniques et cationiques selon les réactions :



Ce mode de représentation permet de faire intervenir l'influence réciproque de l'adsorption anionique et de l'adsorption cationique. WIKLANDER imagine un schéma analogue pour expliquer l'adsorption des anions par les argiles ⁽⁹³⁾.

Dans la suite de ce travail nous ne ferons pas intervenir le dernier équilibre, en effet la constante K_4 se déduit directement des précédentes $K_4 = \frac{K_2 K_3}{K_1}$.

Le système d'équation (1) est relatif à un type de centre actif mais il est évident que la surface du solide considéré peut contenir plusieurs séries de sites, chaque site faisant intervenir des séries de constantes K_i , K'_i , K''_i etc...

III - DETERMINATION DES CONSTANTES D'EQUILIBRE

Il s'agit de déterminer les constantes K_1 , K_2 , K_3 précédemment définies. Nous appliquons la loi d'action de masse, pour le premier équilibre par exemple :

$$K_1 = \frac{\left(\left(S \begin{smallmatrix} OH \\ C \end{smallmatrix} \right) \right) \cdot (H^+)}{\left(\left(S \begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix} \right) \right) \cdot (C^+)}$$

Les termes entre parenthèses représentent les activités des composés correspondants. Pour les ions en solution l'activité est reliée à la concentration par la relation $a = c f$, f appelé coefficient d'activité de l'ion est calculé, en solution diluée, par l'équation de Debye :

$$-\log f_i = 0,505 Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Z_i représente la charge de l'ion considéré de concentration C_i , μ est la force ionique de la solution calculée par la relation :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C_i$$

Pour les solutions de force ionique supérieure à 0,2, nous avons utilisé les coefficients d'activité moyens des électrolytes donnés par la littérature. Nous tenons compte de l'hydrolyse ou de la dissociation des ions en solution, l'activité d'un sel non dissocié étant égale à 1 ⁽⁴⁷⁾ .

La constante d'équilibre K est reliée aux concentrations des complexes superficiels par :

$$K = \frac{\left[\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{C} \end{matrix} \right] \cdot f \left(\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{C} \end{matrix} \right) \cdot (H^+)}{\left[\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{matrix} \right] \cdot f \left(\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{matrix} \right) \cdot (C^+)} = k \frac{f \left(\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{C} \end{matrix} \right)}{f \left(\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{matrix} \right)}$$

Seul k est accessible à l'expérience. Les valeurs obtenues pour k étant constantes comme nous le verrons ultérieurement, le rapport des coefficients d'activité des ions de la phase adsorbée est constant. Certains auteurs ^{(11) (6) (7) (17)} ont explicité ces coefficients d'activité en utilisant la méthode de calcul de GAINES et THOMAS ⁽⁴⁸⁾ . Cette théorie suppose que, lors de l'échange, les centres actifs restent électriquement neutres. Par exemple, l'adsorption d'un cation divalent libère deux hydrogènes superficiels. L'ensemble de nos résultats et ceux d'autres chercheurs ⁽³¹⁾ montre que cette hypothèse n'est pas toujours valable car il est possible d'échanger un proton ou un hydroxyle par un ion de valence différente. De ce fait la charge des particules du solide varie, ce qui peut expliquer certains résultats d'électrophorèse ^{(49) (50)} .

Notre étude consistera à mettre en oeuvre des solutions de concentrations initiales connues en anion et cation, et à y introduire une certaine quantité de solide finement divisé.

- Nous déterminons alors les nouvelles concentrations des ions en solution après immersion du solide dans la solution.
- Nous calculons par différence la concentration du complexe formé.
- Nous en déduisons les schémas réactionnels les plus satisfaisants pour l'interprétation du phénomène, ainsi que les constantes apparentes d'équilibre k correspondantes.

Conventions

- L'activité d'une espèce A est représentée par (A) , sa concentration par $[A]$.
- Dans tous les cas les concentrations sont exprimées en équivalents par litre de suspension ou en molécules-grammes par litre de suspension. La lettre M précise cette convention.
- La constante d'équilibre k est définie de telle sorte que les composés de la partie droite de l'équilibre figurent au numérateur de la relation.

CHAPITRE II

REACTIFS UTILISES

Les composés chimiques superficiels susceptibles de se former par réaction entre un solide ionique et une solution ionique sont difficiles à définir. Nous avons mis en oeuvre des solides très finement divisés, tels que l'oxyde d'aluminium de structure θ ou les précipités d'hydroxyde, afin d'augmenter la précision de l'analyse chimique. Le pH du milieu réactionnel a été choisi peu éloigné de la neutralité afin d'éviter une possible dissolution de l'adsorbant.

I - ADSORBANTS

Nous avons mesuré la surface de chacune de nos poudres par adsorption d'azote selon la méthode classique de BRUNAUER, EMMETT et TELLER ⁽⁵²⁾. La figure 1 montre les différents types de particules extraites du milieu réactionnel et observées au microscope électronique.

1/ Oxyde d'aluminium divisé

Le passage en solution des ions aluminium superficiels ⁽⁵¹⁾ a été évité par l'emploi d'une alumine très stable de structure θ , de grande pureté, présentant

une surface spécifique de 50 m^2 par gramme et des conditions de pH appropriées. Ce produit précédemment étudié par LENOIR ⁽⁵³⁾, GERY ⁽³⁵⁾ et MICHOU-SAUCET ⁽⁴¹⁾ provient de la Société DEGUSSA. Il est préparé par hydrolyse du chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau. Les particules d'alumine de forme sensiblement sphérique, sans porosité interne ont un diamètre moyen de 300 Angströms. L'eau est déterminée quantitativement par perte au feu (3 %). Parmi les éléments étrangers à la surface de l'oxyde il faut signaler le chlore. La teneur en chlore voisine de 0,25 % en poids n'a pas pour origine une adsorption physique d'acide chlorhydrique car le chlore n'est pas désorbé par un chauffage prolongé à 200°C dans l'air ⁽³⁵⁾ ⁽⁵⁴⁾. Nous montrerons dans la suite de ce travail que tout le chlore forme un complexe superficiel et peut être échangé avec d'autres anions, si l'alumine est immergée dans certaines solutions de sels métalliques.

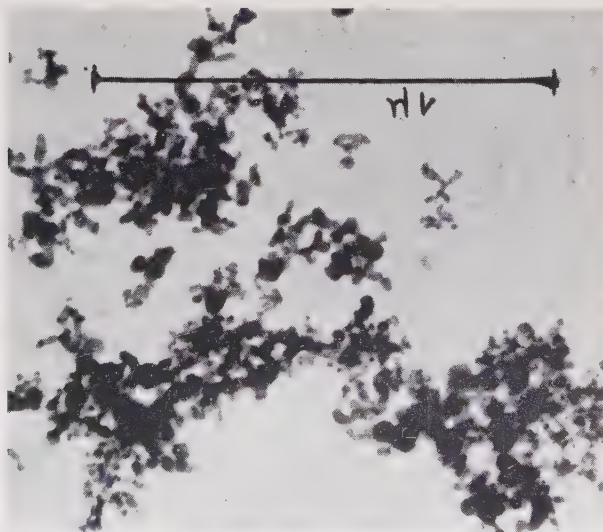
La spectrométrie d'émission indique en outre la présence en quantité négligeable de titane (0,01 %).

2/ Précipité d'hydroxyde d'aluminium

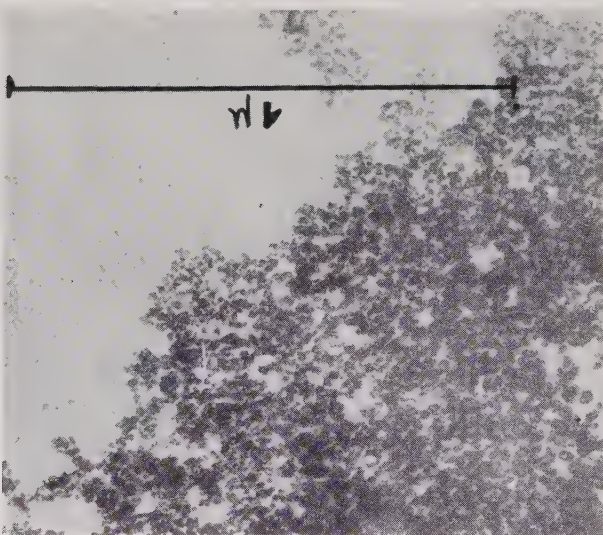
Nous avons choisi un domaine de concentration tel que les quantités d'ions adsorbés soient mesurables pour une force ionique relativement peu élevée, permettant ainsi de calculer les coefficients d'activité des différents ions.

On prépare une solution de sulfate d'aluminium et de sulfate d'ammonium ou de sulfate de magnésium. L'addition en quatre minutes d'une solution de soude 0,5 N précipite l'hydroxyde d'aluminium à une température maintenue constante (22°C). La vitesse d'addition du réactif et l'agitation du milieu sont contrôlées afin d'obtenir un précipité de structure et de texture constantes. Ces conditions très précises de préparation sont nécessaires pour la bonne reproductibilité des résultats. La sédimentation des particules permet de recueillir au bout de 30 minutes une quantité suffisante de solution surnageante. La quantité d'aluminium restant en solution est dans tous les cas inférieure ou égale à 10^{-4} M.

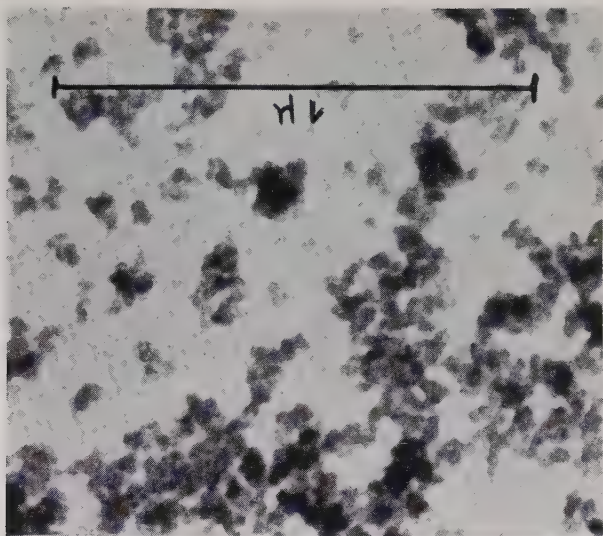
La microscopie électronique montre que la suspension est constituée d'assemblages de grains de forme indéterminée de dimensions inférieures à 50 Angströms. De nombreux auteurs utilisant la diffraction par les rayons X ont mis en évidence la nature mal cristallisée des hydrates ainsi obtenus ⁽⁵⁵⁾ ⁽⁵⁶⁾. Le gel isolé de la solution et maintenu à l'étuve à 110°C pendant 48 heures devient dur et ne présente plus qu'une très faible surface spécifique, inaccessible à la mesure.



Alumine θ



Hydroxyde d'aluminium



Gel mixte silice - alumine

3/ Gel mixte silice-alumine

La coprécipitation de l'alumine et de la silice est un phénomène complexe. En effet une solution de silicate de sodium simplement acidifiée ne précipite pas la silice alors que cette précipitation est au moins partielle sous l'influence d'un sel d'aluminium, dans des conditions de pH et de concentrations identiques.

Le gel mixte est préparé selon une méthode décrite par DE MOURGUES à partir de solutions concentrées, afin d'obtenir une précipitation relativement complète ⁽¹⁾. Les réactifs utilisés sont le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ cristallisé PROLABO) et le métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ cristallisé SIFRANCE). Toutes les solutions utilisées sont maintenues à 22°C.

Une solution de silicate de sodium 0,8 M est ajoutée en 12 minutes à une solution de sulfate d'aluminium 0,16 M fortement agitée. Les volumes choisis correspondent à un rapport molaire $\frac{\text{Al}}{\text{Si}}$ égal à 1/3. En effet de nombreux auteurs, étudiant des catalyseurs à teneur variable en alumine ont montré que l'acidité passe par un maximum pour cette valeur ^{(1) (3) (57)}. La suspension est amenée à pH 7 par addition d'acide sulfurique 10 N en 4 minutes, puis agitée 12 minutes et enfin diluée deux fois. L'analyse chimique montre que 10^{-3} M d'aluminium et $5 \cdot 10^{-3}$ M de silicium n'ont pas été précipité. Le poids de solide obtenu après filtration et dessiccation à partir d'un litre de suspension est de 14 grammes alors que la quantité théorique correspondant à une précipitation d'alumine et de silice est de 12 grammes. Le solide présente en outre une structure amorphe et une surface spécifique d'environ 150 m² par gramme.

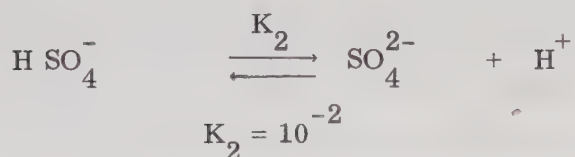
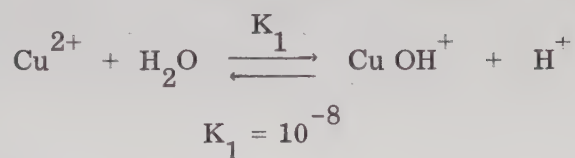
II - REACTIFS ADSORBES

Nous avons choisi des sels très dissociés et peu hydrolysés dans un domaine de pH compris entre 4 et 8. Toutes nos solutions sont préparées avec de l'eau permutée et dégazée.

1/ Le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ PROLABO RP)

Pour les concentrations comprises entre 3 et 30. 10^{-3} M la dissociation

ionique est pratiquement complète ⁽⁵⁸⁾, le pH des solutions est entièrement régi par les deux équilibres :



2/ Le nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 3 H_2O MERCK)

Seul subsiste en solution l'équilibre relatif aux ions Cu^{2+} et CuOH^+ .

3/ Le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ PROLABO RP)

On a en solution les équilibres suivants ⁽⁵⁹⁾ :

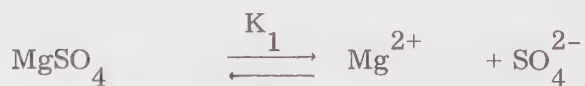


avec

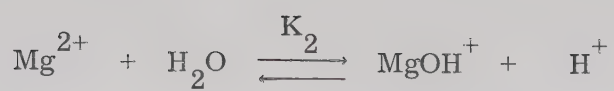
$$\frac{\left[(\text{NH}_3) + (\text{NH}_4\text{OH}) \right] (\text{H}^+)}{(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9,2}$$

4/ Le sulfate de magnésium (MgSO_4 , 7 H_2O PROLABO RP)

Il est dissocié suivant les réactions : ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾



$$K_1 = 4,4 \cdot 10^{-3}$$



$$K_2 = 10^{-11}$$

CHAPITRE III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - PROTOCOLE D'ADSORPTION

Le milieu réactionnel se présente généralement comme étant une suspension de particules dans une solution ionique thermostatisée à 22°C. Néanmoins nous avons observé qu'une variation de température de quelques degrés ne perturbe pas le phénomène. Les conditions expérimentales ont été choisies telles qu'en aucun cas le mélange n'ait l'aspect d'un gel. Par sédimentation, dans le cas le plus favorable, ou par filtration, nous recueillons rapidement une fraction de solution exempte de particules. Nous constatons que ce surnageant possède les mêmes caractéristiques que la solution intermicellaire ⁽¹⁸⁾. En effet le pH du liquide surnageant est le même que celui du liquide interstitiel de la suspension. Le temps d'agitation nécessaire à l'établissement des équilibres est très court, 10 minutes environ.

1/ Réaction de l'alumine avec des solutions de sulfate ou de nitrate de cuivre

Quatre grammes d'alumine sont mis en suspension dans 100 ml de solution. Les particules ne sédimentent pas dans les solutions de nitrate de cuivre. Pour séparer les deux phases, nous avons opéré par filtration sous pression réduite à l'aide d'un verre fritté peu adsorbant. La suspension au contact du filtre est renouvelée fréquemment. Chaque filtration est très rapide et ne permet de recueillir que quelques cm³ de solution.

Il semble préférable d'utiliser le dispositif décrit par HOLTZMAN ⁽⁵⁰⁾. Cet auteur utilise une cellule à deux compartiments séparés par un filtre de verre fritté. Une suspension aqueuse d'oxyde est placée dans un compartiment, la solution saline considérée dans l'autre. Après agitation de l'ensemble à température constante pour établir l'équilibre, les conditions de concentration sont les mêmes dans la solution que dans le liquide intermicellaire de la suspension. Il suffit de recueillir la solution et d'étudier sa nouvelle composition.

2/ Etude de l'hydroxyde d'aluminium précipité en présence de solutions de sulfate d'ammonium ou de magnésium

La teneur en ions aluminium étant constante et égale à $22,5 \cdot 10^{-3}$ M, nous faisons varier soit la concentration initiale des ions SO_4^{2-} , Mg^{2+} ou NH_4^+ , soit le pH de fin de réaction. Nos essais sont effectués à des pH de fin de précipitation inférieurs à 8,6 afin d'éviter la présence d'hydroxyde de magnésium insoluble ou d'ions aluminate.

3/ Réaction du gel mixte silice-alumine avec des solutions de sulfate d'ammonium ou de magnésium.

Au milieu réactionnel préparé selon la méthode décrite précédemment, nous ajoutons un volume constant d'une solution de concentration variable en sulfate d'ammonium ou de magnésium. Cette addition ne fait pas varier sensiblement le pH du milieu, toujours voisin de 7.

II - TRAITEMENT SOUS VIDE OU SOUS ATMOSPHERE CONTRÔLÉE

Dans le cadre de l'étude de la chimisorption sur oxyde d'aluminium, nous avons fait subir au solide un traitement thermique préalable sous vide ou sous atmosphère d'oxygène.

1/ Appareillage (figure 2)

L'alumine en poudre ou comprimée est déposée dans un tube de quartz (1). Ce tube laboratoire placé dans le four (5) est relié d'une part à un appareillage de vide, d'autre part à un montage permettant l'admission d'un liquide sur l'échantillon préalablement refroidi (2). Nous utilisons un groupe de pompage classique comprenant une pompe à palettes, une réserve de vide, une pompe à vapeur de mercure et deux pièges successifs à azote liquide. Au niveau de l'échantillon nous pouvons faire varier la pression de 76 mm de mercure à $5 \cdot 10^{-5}$ mm de mercure. La mesure des pressions est effectuée à l'aide d'une jauge de type Pirani ou d'une jauge à ionisation (3). La température au niveau de l'alumine est mesurée avec un thermocouple chromel-alumel.

2/ Traitement sous atmosphère contrôlée

Après isolement du groupe de pompage l'oxygène sec est introduit en (4). Le comprimé d'alumine est alors chauffé sous une pression déterminée, puis ramené à la température ambiante. Après traitement l'oxygène est évacué du tube laboratoire et l'alumine est remise sous vide pendant deux heures.

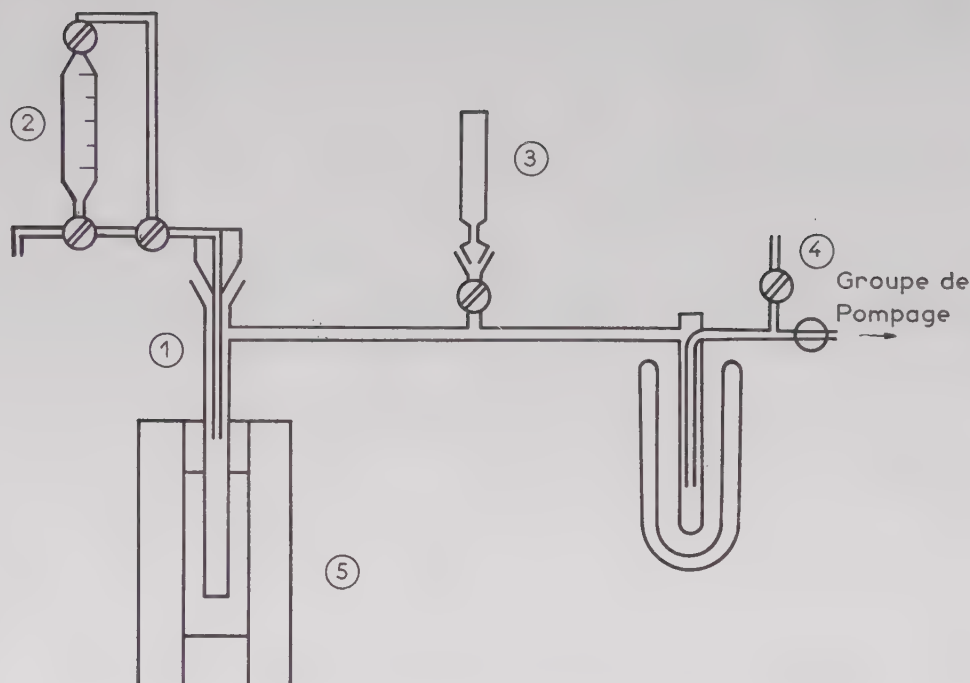


FIGURE 2 : Schéma de l'appareillage pour traitement thermique de l'alumine sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

III - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS

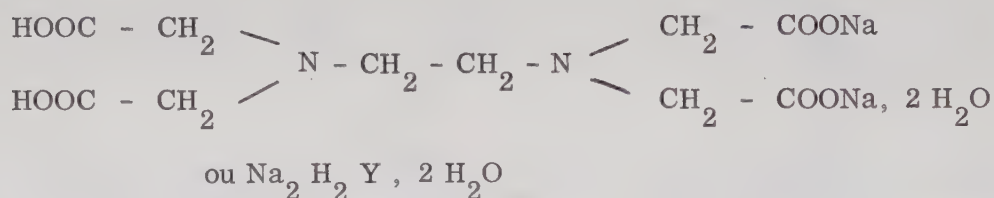
1/ Mesure de l'activité des ions hydrogène

Nous admettons que le pH mesure sensiblement l'activité des ions hydrogène en solution. Lorsque l'équilibre réactionnel est établi, nous déterminons potentiométriquement le pH à l'aide d'une électrode de verre associée à une électrode de référence qui est soit un élément classique au calomel saturé soit une électrode argent-chlorure d'argent sur support de platine. Cette dernière présente l'avantage de n'introduire que très peu d'ions étrangers dans la solution étudiée et l'inconvénient de n'être pas utilisable en présence de quantités variables d'ions Cl^- en solution.

2/ Dosage potentiométrique des ions Al^{3+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , et Mg^{2+}

a) Réactif

Nous utilisons le sel disodique de l'acide éthylènediaminetétra-acétique ou EDTA de formule :

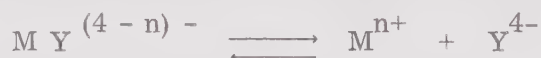


Ce composé a la propriété de former avec les métaux di et trivalents des chélates hydrosolubles, très faiblement dissociés. La formation de ces chélates s'effectue toujours en proportion moléculaire entre le métal et le réactif.

Pour obtenir un dosage précis un certain nombre de conditions doivent être respectées, particulièrement en ce qui concerne le pH ⁽⁶¹⁾. En effet Y représente l'anion d'un tétracide :

$$\text{pK}_{\text{A}_1} = 2, \text{pK}_{\text{A}_2} = 2,7, \text{pK}_{\text{A}_3} = 6,2, \text{pK}_{\text{A}_4} = 10,3$$

et dans les réactions en cause les protons sont compétitifs des ions métalliques. Nous pouvons schématiser la formation des complexes par l'équilibre :



$$\text{avec } K_M = \frac{(\text{M}^{n+})(\text{Y}^{4-})}{(\text{M Y}^{(4-n)-})}$$

Le tableau I donne les valeurs de la constante K_M ⁽⁶²⁾ ainsi que les pH de réaction les plus favorables pour les ions qui nous intéressent.

M^{n+}	K_M	pH
Cu^{2+}	$1,3 \cdot 10^{-19}$	8
Ba^{2+}	$1,7 \cdot 10^{-8}$	10
Mg^{2+}	$2 \cdot 10^{-9}$	9,5
Al^{3+}	10^{-15}	8

Tableau I

b) Mode opératoire

Nous utilisons un montage avec une électrode de mercure, indicatrice de la concentration en ions Υ^{4-} ⁽⁶⁴⁾ ⁽⁶³⁾ et une électrode de référence au calomel saturé. Une brusque chute de potentiel correspond à la fin de la réaction de chélation. La solution à doser est amenée au pH convenable par addition d'ammoniaque. Les solutions de réactif complexant utilisées ont une concentration variant entre 10^{-1} M et 10^{-3} M.

α/ Dosage des ions sulfate dans une solution de sulfate de cuivre

Les ions sulfate sont précipités sous forme de BaSO_4 en milieu acide par addition d'un excès de chlorure de baryum à la solution. Après filtration du précipité la connaissance de la quantité de baryum restante nous donne avec une excellente précision la concentration en sulfate.

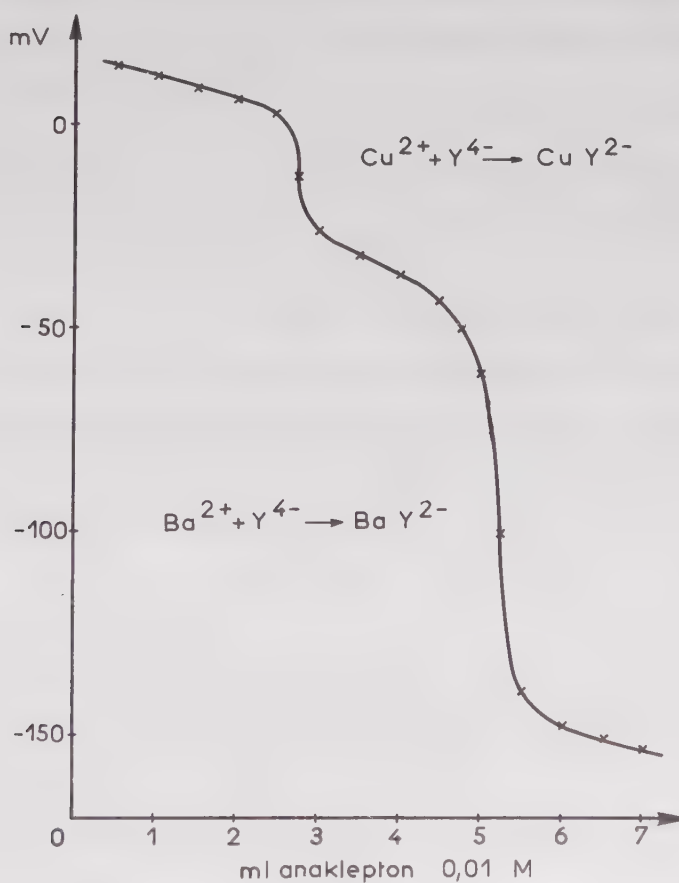


FIGURE 3 : Courbe de dosage potentiométrique d'un mélange d'ions Ba^{2+} et Cu^{2+}

Il est possible de doser successivement les ions Cu^{2+} et Ba^{2+} dans la même solution à pH 10, comme le montre la courbe de titrage de la figure 3. En effet les constantes K_M relatives aux deux ions étant très différentes, nous obtenons deux vagues parfaitement distinctes. Néanmoins la faible chute de potentiel relative à Cu^{2+} rend le dosage de celui-ci sensiblement moins précis qu'à pH 8.

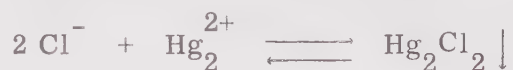
β / Dosage des ions Cu^{2+} ou Mg^{2+} en présence d'ions Al^{3+}

Soit une solution de sel cuivrique contenant des cations Al^{3+} . Dans une première phase nous déterminons la somme des concentrations en Cu^{2+} et Al^{3+} . En effet ces deux cations sont complexés de façon identique à pH 8. Dans une seconde phase nous complexons l'aluminium de la solution par addition d'acide oxalique à raison de 0,1 M d'acide pour 10^{-3} M d'ions Al^{3+} . L'aluminium est alors complètement masqué. Nous retrouvons une courbe de titrage analogue aux précédentes et correspondant uniquement à la concentration en Cu^{2+} de la solution. Nous déduisons de ces deux résultats la teneur en cations Al^{3+} .

Nous opérons de même pour un mélange d'ions Mg^{2+} et Al^{3+} . Mais dans ce cas Al^{3+} est masqué par quelques gouttes de Noir d'ériochrome T ⁽⁴⁶⁾ (colorant O - O' - dioxyazoïque) en solution à 0,2 % dans la triéthanolamine. En effet l'acide oxalique complexant le magnésium ne peut être utilisé ici.

3/ Dosage potentiométrique du chlore

Au procédé habituel de dosage des halogénures par argentométrie nous avons préféré pour les concentrations en chlore voisines de 10^{-4} M, une méthode plus précise utilisant le chlorure mercurieux. Le réactif est une solution de nitrate mercurieux. La réaction de dosage s'écrit :



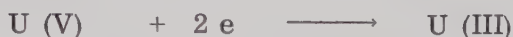
$K = 10^{-18}$ est le produit de solubilité du précipité ⁽⁶²⁾.

Le couple formé par une électrode indicatrice de mercure et une électrode de référence constituée par une électrode de verre en milieu acide de pH constant permet de suivre la réaction.

4/ Dosage polarographique du nitrate

KOLTHOFF, HARRIS et MATSUYAMA ont découvert que la réduction des ions uranyle à une électrode de mercure catalyse la réduction des ions nitrate ⁽⁶⁵⁾.

La courbe de réduction de UO_2^{2+} se compose de deux vagues correspondant aux réactions successives :

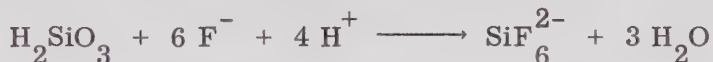


avec $E_1 \left(\frac{\text{E.C.S.}}{2} \right) = -1$ volt pour le milieu considéré.

Si on ajoute du nitrate la première vague est inchangée mais la hauteur de la seconde augmente notablement. Il y a catalyse de la réduction de NO_3^- par UO_2^+ . Avec des solutions $2 \cdot 10^{-4}$ M en ions uranyle l'intensité limite obtenue est proportionnelle à la concentration des ions nitrate, à condition que celle-ci soit inférieure ou égale à $0,5 \cdot 10^{-3}$ M. L'électrolyte support est une solution décimale de KCl et de HCl.

5/ Dosage du silicium dans les solutions de silicate

Nous avons mis en oeuvre une méthode particulièrement rapide et sensible ⁽⁶⁶⁾ en utilisant la réaction :



Dans des conditions opératoires précises, nous déterminons par virage de la phénol-phtaléine la quantité d'acide consommée par la formation du complexe silici-fluorhydrique.

6/ Dosage acidimétrique de l'ion ammonium

L'ammonium est dosé par la méthode au formaldéhyde. L'aldéhyde formique donne avec les ions NH_4^+ de l'hexaméthylène tétramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, avec libération d'une quantité correspondante d'ions H^+ dosable potentiométriquement avec de la soude ⁽⁹⁴⁾.

7/ Dosage du sodium

Nous avons dosé successivement le sodium soit par photométrie de flamme avec un photomètre KIPP, soit à l'aide d'une électrode indicatrice de sodium ⁽⁶⁷⁾ mise au point par BECKMAN. Néanmoins nous avons préféré la classique méthode gravimétrique par précipitation de l'acétate triple de magnésium, uranyle et sodium ⁽⁶⁸⁾, la plus précise dans le domaine de nos concentrations voisines de 0,1 M.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM DIVISE

Dans une première partie nous étudierons l'adsorption d'ions sur l'alumine. Dans une seconde partie nous montrerons l'évolution des propriétés chimisorbantes de l'oxyde soumis à un traitement thermique préalable sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Tous nos résultats correspondent à l'immersion de 40 grammes d'alumine dans un litre de solution saline.

I - ADSORPTION DES REACTIFS SUR L'ALUMINE

1/ Résultats expérimentaux

Comme l'ont observé d'autres chercheurs ⁽⁶⁹⁾ ⁽⁴¹⁾ nous notons dans tous les cas une modification du pH de la solution après immersion de l'alumine. Nos résultats montrent que la quantité d'ions adsorbés est fonction de la concentration à l'équilibre des ions en solution. Nous avons vérifié la réversibilité du phénomène soit par dilution du milieu, soit par variation du pH. De plus il est important de signaler que les échanges ne sont pas perturbés si l'alumine est mise en solution dans l'eau avant d'être en contact avec les solutions salines. Enfin nous n'avons jamais décelé la présence en quantités mesurables d'ions aluminium provenant du solide.

a) Cas du sulfate de cuivre

Le tableau II représente l'adsorption de Cu^{2+} et SO_4^{2-} en fonction de l'activité à l'équilibre des ions en solution. Tout le chlore présent à la surface de l'alumine soit $2,9 \cdot 10^{-3}$ M est libéré dans la solution. Compte tenu du pH nous

observons que les fixations anioniques et cationiques passent par un maximum correspondant sensiblement à $3,5 \cdot 10^{-3}$ M.

(Cu^{2+}) à l'équilibre	$q = [\text{Cu}^{2+}]$ adsorbé	(SO_4^{2-}) à l'équilibre	$q' = [\text{SO}_4^{2-}]$ adsorbé	(H^+) à l'équilibre	$[\text{Cl}^-]$ à l'équilibre
$1,15 \cdot 10^{-3}$ M	$1,4 \cdot 10^{-3}$ M	$1,02 \cdot 10^{-3}$ M	$1,6 \cdot 10^{-3}$ M	$4,78 \cdot 10^{-6}$ M	$2,9 \cdot 10^{-3}$ M
2,46 -	1,8 -	1,63 -	3,31 -	6,75 -	2,9 -
2,93 -	2 -	2,3 -	3,27 -	7,25 -	2,9 -
4,56 -	2,3 -	4,3 -	3,07 -	10,2 -	2,9 -
10 -	3,5 -	10,2 -	3,1 -	18,6 -	2,9 -
23 -	3,5 -		3,1 -	23 -	2,9 -

Tableau II

b) Cas du nitrate de cuivre

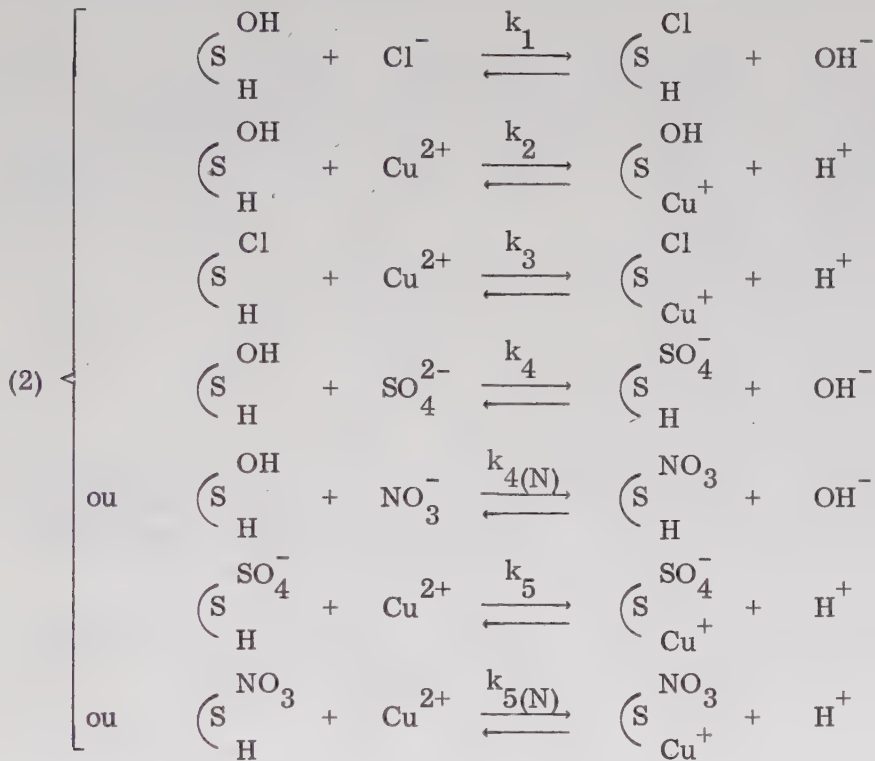
Le tableau III représente l'adsorption des ions Cu^{2+} et NO_3^- en fonction de l'activité à l'équilibre des ions de la solution. La quantité d'ions Cl^- libérée dans la solution est une fonction croissante de la concentration des solutions de nitrate de cuivre dans le domaine étudié. Pour de fortes concentrations nous retrouvons la limite de fixation des ions Cu^{2+} voisine de $3,5 \cdot 10^{-3}$ M.

(Cu^{2+}) à l'équilibre	$q = [\text{Cu}^{2+}]$ adsorbé	(NO_3^-) à l'équilibre	$q' = [\text{NO}_3^-]$ adsorbé	(H^+) à l'équilibre	$[\text{Cl}^-]$ à l'équilibre
$1,86 \cdot 10^{-3}$ M	$0,28 \cdot 10^{-3}$ M	$3,93 \cdot 10^{-3}$ M	$1,92 \cdot 10^{-3}$ M	$1,50 \cdot 10^{-5}$ M	$1,8 \cdot 10^{-3}$ M
3,64 -	0,60 -	12,20 -	1,20 -	1,64 -	2,28 -
4,90 -	0,70 -	18,55 -	0,65 -	1,77 -	2,40 -
5,45 -	1 -	24,5 -	0 -	1,80 -	2,50 -
10 -	3,5 -	43 -	0 -	2,94 -	2,85 -

Tableau III

2/ Equilibres mis en jeu

Une étude systématique des différents cas possibles montre que l'alumine immergée dans une solution de sulfate ou de nitrate cuivrique est soumise aux réactions équilibrées suivantes :



Les schémas comportant la libération de deux ions H^+ ou OH^- pour un ion Cu^{2+} ou SO_4^{2-} ne permettent pas de définir des constantes d'équilibres à partir des résultats expérimentaux. Les réactions ci-dessus ne sont pas les seules possibles mais les plus importantes. En effet nous avons négligé l'action secondaire de certains ions complexes en solution, comme par exemple : ClCu^+ , CuOH^+ , SO_4H^- présents en très faibles concentrations.

Soit q la quantité de cuivre fixé, q' celle de l'anion autre que le chlore. $N = 3,5 \cdot 10^{-3}$ M est le nombre total de sites actifs, déterminé en se plaçant dans les conditions les plus favorables de fixation d'anions et de cations (fortes concentrations, pH convenable).

Nous avons d'autre part admis que tout le chlore était fixé superficiellement, hypothèse vérifiée par ses conséquences. Un site du type $\begin{pmatrix} \text{S} \\ \text{H} \end{pmatrix}^{\text{Cl}}$ serait

obtenu lors de la préparation de l'oxyde par adsorption d'une molécule de HCl gazeux ⁽⁵⁴⁾ sur un site acide de LEWIS suivi d'une dissociation partielle en H et Cl. Soit Cl_T la quantité totale de chlore, combinée à l'alumine, déterminée sur le produit initial par attaque à la soude, et Cl^- la concentration de chlore libéré dans la solution. Nous obtenons les relations suivantes :

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} q = \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \text{ ou } \left[\begin{array}{c} \text{NO}_3 \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \\ q' = \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \\ \text{ou } q' = \left[\begin{array}{c} \text{NO}_3 \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{NO}_3 \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \\ [Cl_T - Cl^-] = \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \\ N = \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \text{ ou } \text{NO}_3 \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \text{ ou } \text{NO}_3 \\ \text{S} \\ \text{Cu}^+ \end{array} \right] \end{array} \right.$$

De ces relations et de l'expression des constantes de formation apparentes des complexes nous déduisons :

$$(4) \quad \frac{q}{(Cu^{2+})} = \frac{q' k_5}{(H^+) + k_5 (Cu^{2+})} + \frac{[Cl_T - Cl^-] k_3}{(H^+) + k_3 (Cu^{2+})} + \frac{[N - q' - Cl_T + Cl^-] k_2}{(H^+) + k_2 (Cu^{2+})}$$

$$(5) \quad \frac{q'}{(SO_4^{2-})} = \frac{k_4 [N - q' - Cl_T + Cl^-] (H^+) [(H^+) + k_5 (Cu^{2+})]}{K_e [(H^+) + k_2 (Cu^{2+})]}$$

$$\text{avec } K_e = (H^+) (OH^-)$$

3/ Calcul des constantes d'équilibre

a) Cas du sulfate de cuivre

Nous constatons expérimentalement (tableau II) que tout le chlore présent sur l'alumine est libéré dans la solution, donc :

$$[Cl_T - Cl^-] = 0$$

L'adsorption anionique est très proche du maximum pour une activité des ions SO_4^{2-} voisine de $1,6 \cdot 10^{-3}$ M ; nous pouvons donc faire l'approximation $q' = N$ dans l'équation (4). Nous en déduisons :

$$k_5 = \frac{\left[\begin{array}{c} SO_4^- \\ \left(S \right. \\ Cu^+ \end{array} \right] (H^+)}{\left[\begin{array}{c} SO_4^- \\ \left(S \right. \\ H \end{array} \right] (Cu^{2+})} \approx 3,6 \cdot 10^{-3}$$

La quantité q' est inférieure à N pour les autres concentrations. La constante d'équilibre k_5 étant connue, nous obtenons :

$$k_2 = \frac{\left[\begin{array}{c} OH \\ \left(S \right. \\ Cu^+ \end{array} \right] (H^+)}{\left[\begin{array}{c} OH \\ \left(S \right. \\ H \end{array} \right] (Cu^{2+})} \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$$

Les valeurs k_2 et k_5 étant maintenant connues, k_4 est déterminé à l'aide de l'équation (5) :

$$k_4 = \frac{\left[\begin{array}{c} SO_4^- \\ \left(S \right. \\ H \end{array} \right] (OH^-)}{\left[\begin{array}{c} OH \\ \left(S \right. \\ H \end{array} \right] (SO_4^{2-})} = \frac{q' K_e \left[(H^+) + k_2 (Cu^{2+}) \right]}{(SO_4^{2-}) [N - q'] (H^+) \left[(H^+) + k_5 (Cu^{2+}) \right]} \approx 10^{-6}$$

b) Cas du nitrate de cuivre

Nous remarquons que pour une activité en ions NO_3^- supérieure à $25 \cdot 10^{-3}$ M, les termes $[Cl_T - Cl^-]$ et q' sont nuls.

L'équation (4) se simplifie et devient :

$$\frac{q}{(\text{Cu}^{2+})} = \frac{k_2 N}{(\text{H}^+) + k_2 (\text{Cu}^{2+})}$$

Les résultats expérimentaux relatifs au nitrate de cuivre conduisent alors à une valeur de k_2 identique à celle déterminée précédemment dans le cas du sulfate de cuivre.

Pour les activités en ions NO_3^- inférieures à $25 \cdot 10^{-3}$ M, l'équation (4) ne permet pas de déterminer séparément les constantes k_5 et k_3 . Néanmoins les calculs effectués montrent que l'adsorption de cuivre sur les sites du type $\left(\text{S}_{\text{Cl}}^{\text{Cl}} \right)$ peut être considérée comme négligeable. En effet négliger le terme $\left[\text{S}_{\text{Cu}^+}^{\text{Cl}} \right]$ entraîne une valeur sensiblement constante pour $k_{5(\text{N})}$ calculée dans le domaine d'activité en nitrate inférieur à $25 \cdot 10^{-3}$ M. D'autre part des essais d'adsorption effectués avec des solutions de chlorure cuivrique ont mis en évidence une fixation négligeable en cuivre. Nous utilisons alors l'expression :

$$\frac{q}{(\text{Cu}^{2+})} = \frac{q' \cdot k_{5(\text{N})}}{(\text{H}^+) + k_{5(\text{N})} (\text{Cu}^{2+})} + \frac{[N - q' - \text{Cl}_T + \text{Cl}^-] k_2}{(\text{H}^+) + k_2 (\text{Cu}^{2+})}$$

d'où

$$k_{5(\text{N})} = \frac{\left[\text{S}_{\text{Cu}^+}^{\text{NO}_3} \right] (\text{H}^+)}{\left[\text{S}_{\text{H}}^{\text{NO}_3} \right] (\text{Cu}^{2+})} \approx 10^{-3}$$

Déterminons maintenant d'après la relation (5) la valeur de $k_{4(\text{N})}$ exprimée en fonction des ions nitrate :

$$k_{4(\text{N})} = \frac{\left[\text{S}_{\text{H}}^{\text{NO}_3} \right] (\text{OH}^-)}{\left[\text{S}_{\text{H}}^{\text{OH}} \right] (\text{NO}_3^-)} = \frac{q' K_e [(\text{H}^+) + k_2 (\text{Cu}^{2+})]}{(\text{NO}_3^-) (\text{H}^+) [(\text{H}^+) + k_{5(\text{N})} (\text{Cu}^{2+})] [N - q' - \text{Cl}_T + \text{Cl}^-]}$$

$$\text{soit } k_{4(\text{N})} \approx 2 \cdot 10^{-8}$$

La constante k_1 relative au chlore a été obtenue de deux façons. Une première méthode consiste à utiliser les résultats relatifs au nitrate de cuivre. Dans le second procédé, nous mesurons la quantité de chlore libérée par l'alumine immergée dans l'eau pure.

La valeur moyenne des résultats donne :

$$k_1 = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] (\text{OH}^-)}{\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right] (\text{Cl}^-)} \approx 10^{-6}$$

Nous vérifions ici que le chlore adsorbé à la surface de l'oxyde est bien fixé sur les sites considérés puisqu'il peut être échangé en solution aqueuse avec des ions nitrate ou hydroxyle.

II - ETUDE DE L'ALUMINE ACTIVEE PAR TRAITEMENT THERMIQUE

MICHOU-SAUCET et GERY ont mis en évidence une évolution des propriétés chimiques superficielles de l'alumine θ , par chauffage de celle-ci à des températures supérieures à 500°C ⁽⁴¹⁾ ⁽³⁵⁾. Un semblable traitement n'entraîne pas de modifications sensibles de surface spécifique ni de structure massique ⁽⁵³⁾. La quantité de cuivre adsorbée après traitement thermique étant supérieure à celle chimisorbable sur l'alumine de départ, ces chercheurs concluaient à la création de nouveaux sites actifs à la surface de l'oxyde. Les deux catégories de sites peuvent être différenciées par des lavages à l'eau permutée. Seule serait libérée la quantité de cuivre correspondant à un complexe normal, l'excédent de métal fixé sur les nouveaux sites formerait un complexe plus stable. D'autre part l'abandon en atmosphère humide de l'alumine refroidie ou l'addition d'eau liquide fait disparaître cette chimisorption supplémentaire.

A l'aide des constantes d'équilibre déjà connues, nous avons essayé de préciser la nature et les propriétés des nouveaux sites mis en évidence. Différentes expériences ont montré la grande stabilité des sites actifs définis dans le chapitre précédent. Des traitements thermiques à l'air ou sous vide, effectués à des températures inférieures à 500°C, n'ont aucun effet sur le nombre et l'énergie de ces centres ⁽⁴¹⁾ ⁽³⁵⁾. A une température de 500°C, l'alumine perd la quasi-totalité de son eau de constitution. Il ne resterait pratiquement plus à la surface que des groupements hydroxyles ⁽⁷⁰⁾. Le fait que l'alumine chauffée revienne à son état initial après hydratation permet de supposer que les sites initiaux ne sont pas perturbés par le chauffage ; leurs constantes étant connues nous pourrions distinguer les contributions relatives de deux ou plusieurs catégories de sites supplémentaires.

1/ Chimisorption sur l'alumine chauffée à 800°C sous une pression de 10^{-2} mm de mercure

L'oxyde d'aluminium est chauffé deux heures à la température de 800°C sous une pression de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure. L'alumine est mise en contact sous vide avec la solution de sel cuivrique après refroidissement à la température ambiante. Par raison de simplification nous avons utilisé des solutions de sulfate de cuivre.

Le tableau IV représente l'adsorption des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} en fonction des activités à l'équilibre des ions de la solution. Tout le chlore présent à la surface de l'alumine est libéré. Il faut noter l'influence du traitement thermique sur la teneur en chlore qui n'est plus maintenant que de $1,3 \cdot 10^{-3}$ M. Des essais effectués avec des solutions de concentrations supérieures à 0,1 M nous ont permis d'obtenir une quantité maximum d'anions et de cations adsorbés sensiblement égale à $6,3 \cdot 10^{-3}$ M.

A l'aide des constantes d'équilibre déjà connues, nous avons calculé les quantités q'_1 et q_1 d'anions et de cations chimisorbés par le type de sites étudié dans la première partie de ce chapitre. Connaissant la fixation totale nous obtenons par différence les quantités q'_2 et q_2 d'ions chimisorbés excédentaires. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

(Cu^{2+}) à l'équilibre	$q = [\text{Cu}^{2+}]$ total adsorbé	q_1	q_2	(SO_4^{2-}) à l'équilibre	$q' = [\text{SO}_4^{2-}]$ total adsorbé	q'_1	q'_2	(H^+) à l'équilibre
$0,66 \cdot 10^{-3}$ M	$2,28 \cdot 10^{-3}$ M	$0,57 \cdot 10^{-3}$ M	$1,71 \cdot 10^{-3}$ M	$0,41 \cdot 10^{-3}$ M	$2,6 \cdot 10^{-3}$ M	$1,21 \cdot 10^{-3}$ M	$1,39 \cdot 10^{-3}$ M	$7,1 \cdot 10^{-6}$ M
2 -	2,90 -	1,02 -	1,88 -	1,69 -	3,42 -	2,96 -	0,46 -	15,8 -
2,59 -	2,94 -	0,85 -	2,14 -	2,32 -	3,50 -	3,25 -	0,25 -	27,5 -
4,32 -	2,70 -	1,04 -	2,66 -	4,25 -	3,94 -	3,40 -	0,54 -	35,5 -

Tableau IV

Ici encore nous avons dû faire intervenir des réactions d'échange sur des sites à la fois anioniques et cationiques, identiques à celles décrites précédemment. En particulier nous vérifions la relation (4) :

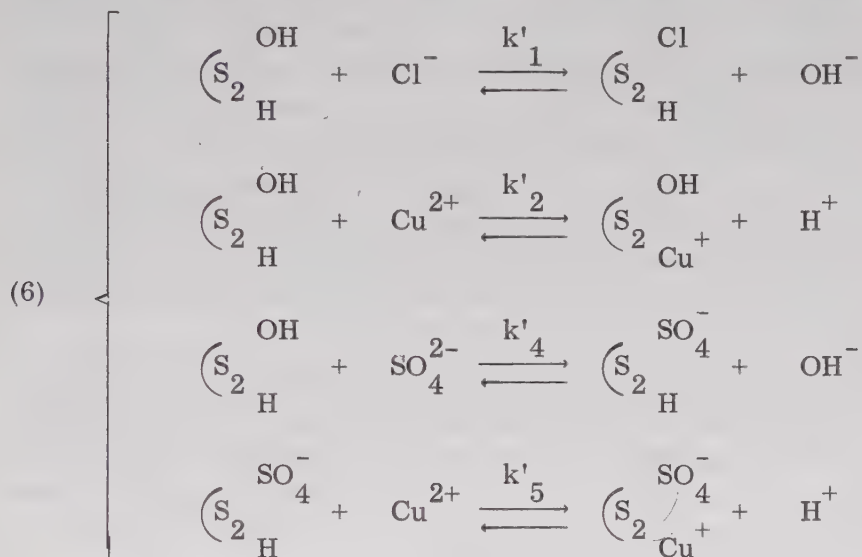
$$\frac{q_2}{(\text{Cu}^{2+})} = \frac{q'_2 \cdot k'_5}{(\text{H}^+) + k'_5 (\text{Cu}^{2+})} + \frac{[N_2 - q'_2] k'_2}{(\text{H}^+) + k'_2 (\text{Cu}^{2+})}$$

$$\text{avec } k'_2 \approx 38 \cdot 10^{-3}$$

$$k'_5 \approx 8 \cdot 10^{-3}$$

$$N_2 \text{ (nombre de sites actifs supplémentaires)} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$$

Le fait de pouvoir calculer des constantes d'équilibre permet d'admettre que les sites créés par chauffage constituent une série homogène. Par conséquent si nous désignons par $\left(S_1^{\text{anion}} \right)_{\text{cation}}$ le premier type de sites étudié et par $\left(S_2^{\text{anion}} \right)_{\text{cation}}$ les nouveaux centres actifs, les réactions supplémentaires mises en jeu sont les suivantes :



En accord avec les résultats expérimentaux, les valeurs numériques des constantes k'_2 et k'_5 montrent que les nouveaux complexes



sont plus stables que leurs homologues :



2/ Travaux relatifs à la stabilité des sites actifs de l'alumine

Différentes expériences réalisées par GERY confirment l'hypothèse précédemment énoncée de la stabilité thermique des sites actifs de type I. Cet auteur étudiant la diffusion des ions Cu^{2+} , chimisorbés sur l'alumine selon les réactions (2), par un traitement thermique prolongé constate ⁽⁷¹⁾ :

- que le solide après retour à la température ambiante adsorbe une quantité d'ions Cu^{2+} correspondant à celle ayant diffusé, plus la quantité relative aux sites du type 2, compte tenu de la concentration des ions à l'équilibre.

- qu'un échantillon ayant subi un traitement identique mais hydraté après refroidissement, afin d'éliminer les sites du type 2, n'adsorbe que la quantité de cuivre correspondant à celle ayant diffusé.

De plus GERY effectuant des études de chimisorption de vapeur d'eau à haute température sur la même alumine ⁽³⁵⁾ montre que le spectre d'énergie a une allure exponentielle et varie de 50 à 15 Kcal. par mole d'eau adsorbée. Par contre pour une alumine cuivrée selon le schéma (2) et désorbée à la même température pendant le même temps, l'énergie de chimisorption est constante et de l'ordre de 30 Kcal. pour un même degré de recouvrement. Par chauffage prolongé du complexe cuivré à 800°C le phénomène de diffusion intervient et l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau tend progressivement vers celui de l'alumine de départ.

Il est d'autre part nécessaire de rappeler que MICHOU-SAUCET ⁽⁴¹⁾ utilisant des solutions d'acétate de cuivre obtient des quantités supérieures de cuivre chimisorbé aussi bien sur l'alumine non traitée que sur l'alumine préalablement chauffée. On peut admettre soit que l'acétate de cuivre permette de doser d'autres centres actifs soit qu'il existe une réaction parasite d'adsorption physique moléculaire au niveau du solide.

3/ Etude de la nature des nouveaux sites actifs

TEICHNER et collaborateurs ^{(72) (73)} ont montré que la compression d'une poudre d'alumine cristallisée de structure δ , constituée de particules sphériques de 150 Å de diamètre, crée une contrainte superficielle. Des ions oxygène ainsi perturbés sont ensuite éliminés par un chauffage sous vide. L'échantillon traité de cette manière devient non stoechiométrique, semi-conducteur de type n, et prend une couleur noire. Un chauffage en atmosphère d'oxygène sec à 500°C ou sous vide à 800°C rétablit la couleur blanche. Nous avons étudié l'influence d'un traitement analogue sur l'adsorption des réactifs par l'oxyde d'aluminium de structure θ en espérant ainsi préciser l'origine des nouveaux centres actifs.

a) Mode opératoire

La poudre d'alumine est comprimée dans une matrice sous une pression de 4 tonnes par cm^2 maintenue pendant 1 minute. Le temps nécessaire pour atteindre cette pression est de deux minutes. Après traitement thermique du comprimé et retour à la température ambiante, la solution saline (solution aqueuse de sulfate de cuivre) est admise sous vide. Le comprimé est alors broyé avec un agitateur afin d'homogénéiser le système. Dans tous les cas la phase liquide est recueillie après une décantation rapide de la phase solide.

Afin d'étudier l'influence de la compression, de la pression d'oxygène et de la température sur l'adsorption ultérieure des ions en solution nous avons effectué trois séries d'expériences : à température ambiante, à 500°C et à 800°C.

α / alumine comprimée non chauffée : Pour la pression considérée aucun écart sensible n'a été observé entre les propriétés chimiques de l'oxyde ainsi traité et celles de l'alumine en poudre initiale. Ce résultat n'est plus valable si la pression est de l'ordre de 7 tonnes par cm^2 (41).

β / alumine comprimée chauffée à 500°C :

- L'échantillon 1 est chauffé sous une pression de 5.10^{-6} mm de mercure pendant 15 heures à 500°C et refroidi à la température ambiante. Au terme de ce traitement, il présente une coloration noire homogène qui persiste après réaction avec des solutions de sulfate de cuivre.
- L'échantillon 2 après avoir subi le traitement sous vide précédent est chauffé pendant 5 heures à 500°C sous une pression d'oxygène de 180 mm de mercure.
- L'échantillon 3 est chauffé 15 heures à 500°C sous une pression d'oxygène de 180 mm de mercure.

γ / alumine comprimée chauffée à 800°C :

- L'échantillon 4, traité sous une pression de 5.10^{-6} mm de mercure, pendant deux heures, présente une coloration grise moins prononcée que l'échantillon 1.
- L'échantillon 5, traité sous une pression de 5.10^{-6} mm de mercure, pendant deux heures, puis sous atmosphère d'oxygène (180 mm de mercure) pendant deux heures à 800°C, retrouve sa coloration blanche.

b) Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé par dosage les caractéristiques des systèmes oxyde d'aluminium-solution ionique, chaque échantillon réagissant avec des solutions de sulfate de cuivre de concentration $15,70.10^{-3}$ M (solution a), ou $6,30.10^{-3}$ M (solution b). Nous n'avons pas décelé d'ions aluminium en proportions mesurables dans les solutions.

Le tableau V met en évidence la variation des quantités d'ions chimisorbés sous l'influence des différents traitements. La dernière colonne représente la quantité de chlore restant à la surface de l'oxyde. Celle-ci est totalement libérée dans les solutions a et b par échange ionique. Nous remarquons que sous vide poussé la teneur superficielle en chlore diminue nettement avec la température de chauffage considérée.

N° de l'échantillon comprimé	Solution de départ	$[Cu^{2+}]$ adsorbé	$[SO_4^{2-}]$ adsorbé	(H^+) à l'équilibre	$[Cl]$ adsorbé
1	a	$3,20 \cdot 10^{-3} M$	$4,70 \cdot 10^{-3} M$	$17,4 \cdot 10^{-6} M$	$2,40 \cdot 10^{-3} M$
	b	2,67 -	3,92 -	12,60 -	
2	a	2,20 -	4,20 -	24,60 -	2,40 -
	b	1,55 -	3,55 -	21,40 -	
3	a	2,20 -	3,20 -	26,90 -	2,90 -
	b	1,60 -	3,10 -	22,40 -	
4	a	3,50 -	4,80 -	15,10 -	1,10 -
	b	2,60 -	3,40 -	8,30 -	
5	a	2,20 -	4,20 -	14,10 -	1,10 -
	b	2,65 -	3,40 -	7,60 -	

Tableau V

c) Interprétation de l'origine des sites de type 2

Nous avons interprété les nouveaux systèmes selon la méthode précédemment exposée dans ce chapitre. Considérant que le premier type de sites ne subit pas d'altération au cours du traitement, nous déterminons les quantités supplémentaires q_2 et q'_2 d'ions chimisorbés. Nous admettons que tous les sites nouveaux créés par traitement thermique sont de même nature chimique, les constantes relatives aux différentes réactions mises en jeu étant du même ordre de grandeur et sensiblement voisines de celles déterminées pour l'alumine chauffée sous une pression de 10^{-2} mm de mercure. Cette hypothèse est justifiée par le comportement analogue des différents échantillons. Si de l'alumine noire de type 4, sortie du tube laboratoire après retour à la température ambiante est humectée d'eau pure et abandonnée dans l'air pendant une heure, sa couleur ne change pas mais nous observons par réaction avec des solutions de sulfate de cuivre la disparition des nouveaux sites actifs. Nous obtenons le même phénomène avec l'alumine en poudre chauffée sous une pression de 10^{-2} mm de mercure.

L'utilisation des formules (4) et (5) permet pour chaque échantillon de déterminer la quantité N_2 de sites supplémentaires créés, exprimée en mole pour 40 g d'alumine. Le tableau VI met en évidence les variations de la quantité de sites supplémentaires selon le traitement subi par l'oxyde.

Echantillon	1	2	3	4	5
N_2 (a)	2.10^{-3} M	$0,8.10^{-3}$ M	$0,7.10^{-3}$ M	$2,2.10^{-3}$ M	$1,5.10^{-3}$ M
N_2 (b)	1,8 -	1,1 -	0,9 -	2 -	1,3 -
couleur de l'échantillon	noir	blanc	blanc	gris	blanc

Tableau VI

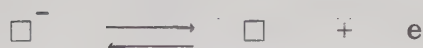
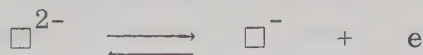
Compte tenu des erreurs expérimentales, la correspondance entre les valeurs de N_2 calculées à partir des solutions a et b est satisfaisante. Il semble que N_2 croisse avec la température de chauffage de l'alumine mais varie surtout en raison inverse du temps de contact avec l'oxygène.

Le rôle de l'oxygène dans cette activation nous a conduit à rapprocher nos résultats de ceux de TEICHNER ⁽⁷³⁾. Nous pouvons admettre une réaction chimique superficielle caractérisée par un départ d'oxygène de la surface de l'oxyde. L'alumine noire produite aux basses pressions accuserait un fort déficit superficiel en oxygène. Une série d'expériences à la balance MAC BAIN ne nous a pas permis d'observer une reprise de poids due à une adsorption d'oxygène, celle-ci étant trop faible. Nous pouvons considérer cette réaction superficielle comme due à la création d'un désordre dans le solide, interprétable par la théorie de SCHOTTKY-WAGNER ⁽⁷⁴⁾. Ce désordre est localisé dans la zone superficielle des particules d'alumine. Le degré de désordre correspondant à la fraction des ions ayant quitté leur position initiale dans le solide est essentiellement fonction de la température. A température constante une expression correcte du phénomène est obtenue par simple application de la loi d'action de masse aux différentes espèces chimiques, les sites vacants étant considérés comme une espèce.

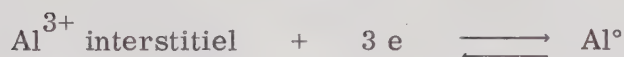
Dans le cas des traitements à 500°C, nous pouvons imaginer un désordre de type SCHOTTKY où les ions aluminium restent fixes dans le solide. Il y a alors création de lacunes d'oxygène. Nous représentons les réactions équilibrées relatives à la zone superficielle du solide de la façon suivante ⁽⁷⁵⁾ ⁽⁷⁶⁾ :



Les électrons piégés par les lacunes peuvent être libérés selon les réactions :



Si certains ions aluminium sont mobiles, les réactions suivantes sont possibles :



Il est possible que la quantité N_2 de sites actifs soit en relation avec la création de lacunes dans le réseau superficiel. Cette hypothèse semble plus probable que celle qui consiste à relier N_2 à des fissures produites par une déshydratation poussée du solide. En effet la quantité $N_2 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ M obtenue par un traitement sous vide poussé à 800°C favorisant à la fois un départ d'aluminium et d'oxygène est inférieure à celle obtenue par le même chauffage sous une pression de 10^{-2} mm de mercure ($N_2 = 2,9 \cdot 10^{-3}$ M). D'autre part N_2 diminue sous l'effet d'un chauffage ultérieur de l'alumine noire sous oxygène sec.

Une étude systématique de N_2 en fonction de la pression d'oxygène pour une même température préciserait la première hypothèse, de même que des mesures de conductivité ⁽⁷⁷⁾. En outre il serait intéressant d'étudier l'adsorption en milieu non aqueux afin d'éviter la perturbation introduite par les molécules d'eau qui peuvent être éventuellement réduites par le solide ⁽⁷³⁾.

CHAPITRE V

ENTRAÎNEMENT DES IONS PAR LE PRÉCIPITÉ D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM

La séparation de l'aluminium par précipitation de l'hydroxyde constitue une méthode d'analyse. D'après des observations anciennes le précipité obtenu entraîne des cations de la solution. Cette adsorption peut être réduite par addition de quantités importantes de sels d'ammonium éliminés ensuite par calcination ⁽⁷⁸⁾. CALVET et ses collaborateurs signalent également, pour un pH peu élevé, la formation de gels amorphes d'hydroxyde d'aluminium riches en anions provenant des réactifs utilisés ⁽⁷⁹⁾. Selon de récents travaux ⁽⁸⁰⁾, relatifs à la mesure des quantités d'ions SO_4^{2-} entraînés à différentes étapes de la précipitation, le nombre de sites responsables de la chimisorption serait directement proportionnel à la quantité d'hydroxyde formé.

Nous nous sommes efforcés de préciser le mécanisme général des réactions d'entraînement dans le contexte plus général des équilibres en phase hétérogène. Différentes observations permettent de considérer les réactions de fixation anionique et cationique comme un phénomène de surface. En particulier la quantité de cations adsorbés est la même si le cation est présent au moment de la précipitation, ou ajouté 30 minutes après ⁽²⁶⁾.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous étudierons successivement l'entraînement du sulfate de magnésium, du sulfate d'ammonium et enfin l'adsorption d'un mélange de ces deux sels.

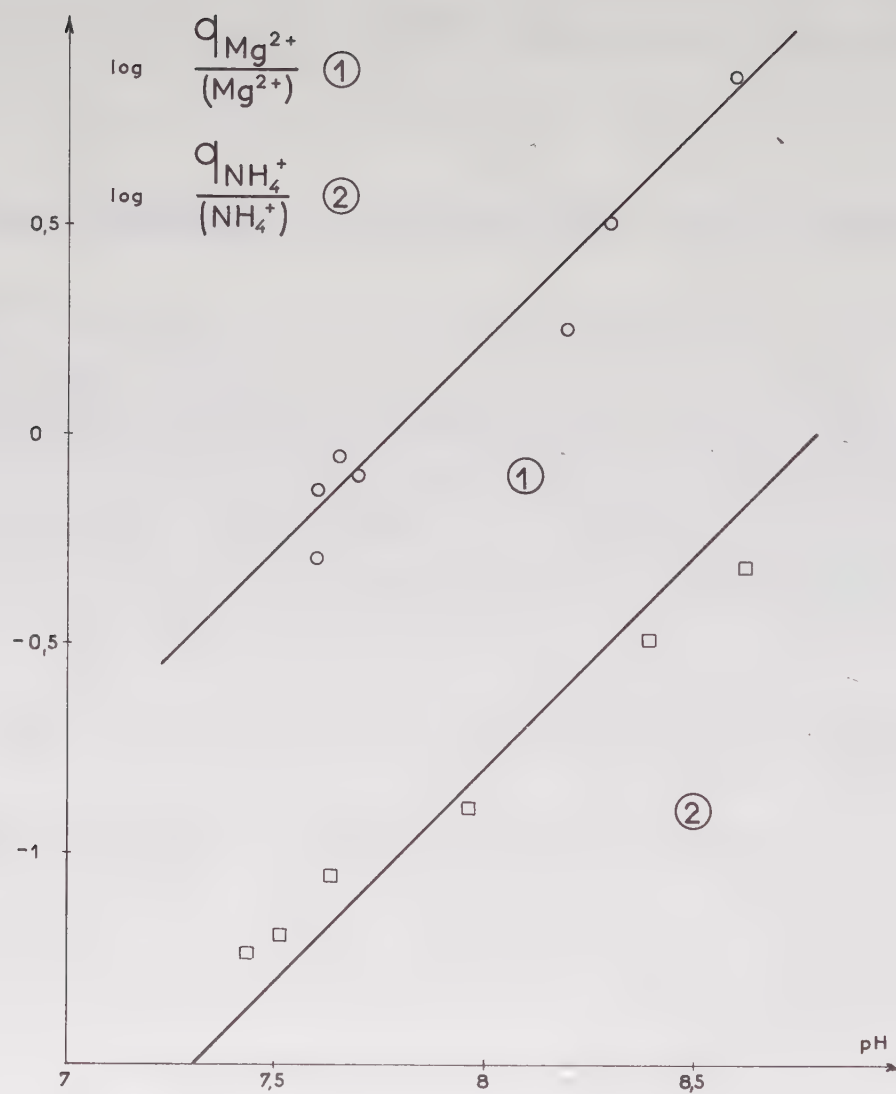


FIGURE 4 : Entraînement des ions NH_4^+ et Mg^{2+} à partir de solutions de sulfate de magnésium ou de sulfate d'ammonium.

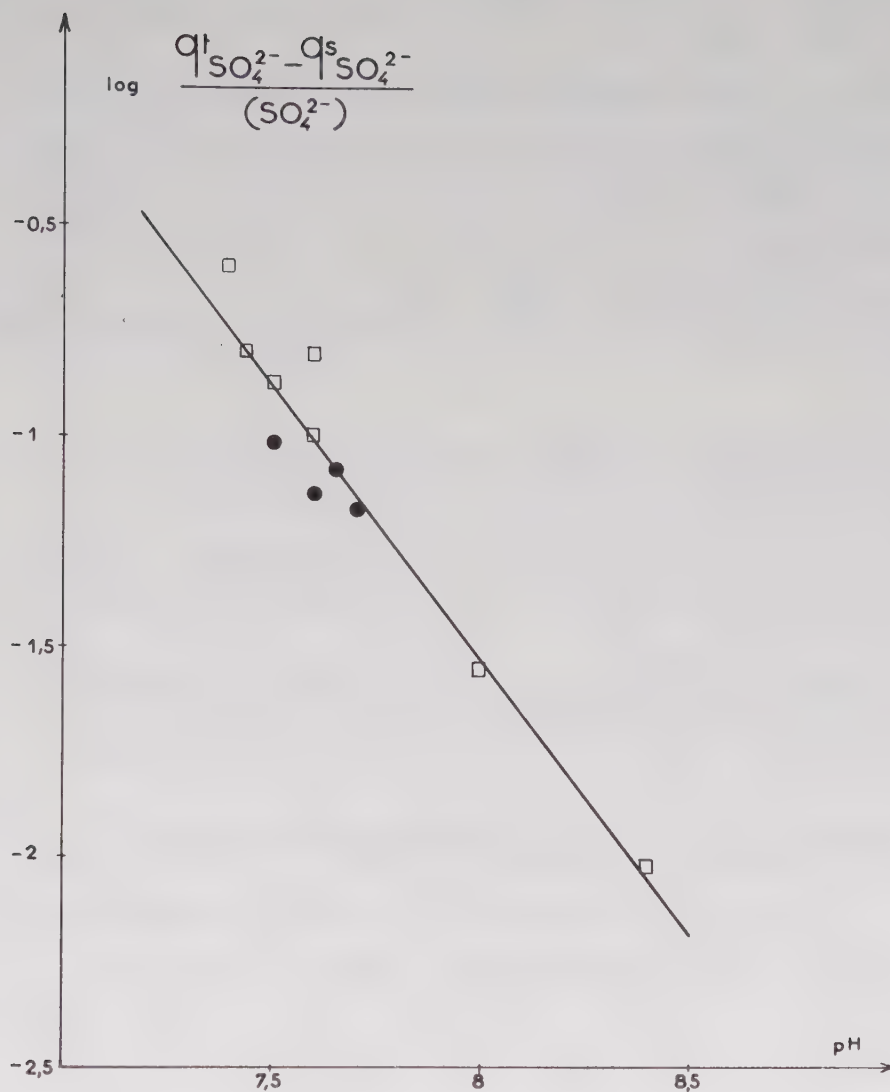


FIGURE 5 : Quantités d'ions sulfate adsorbés et échangeables, en fonction du pH et de l'activité à l'équilibre des ions SO_4^{2-} .

Nous avons distingué les points obtenus à partir de solutions de $MgSO_4$ (●) ou de solutions de $(NH_4)_2SO_4$ (□).

Dans une première étape, les concentrations de sulfate de magnésium ou de sulfate d'ammonium utilisées sont inférieures à $20 \cdot 10^{-3}$ M. La quantité totale d'ions adsorbés est inférieure ou égale à $4 \cdot 10^{-3}$ équivalent par litre de suspension

contenant $22,5 \cdot 10^{-3}$ M d'aluminium. Il est nécessaire de tenir compte de la dissociation incomplète du sulfate de magnésium et de l'hydrolyse du sel d'ammonium. Soient q_{Na^+} , $q_{Mg^{2+}}$, $q_{NH_4^+}$, $q_{SO_4^{2-}}$, les quantités d'ions entraînés et échangeables.

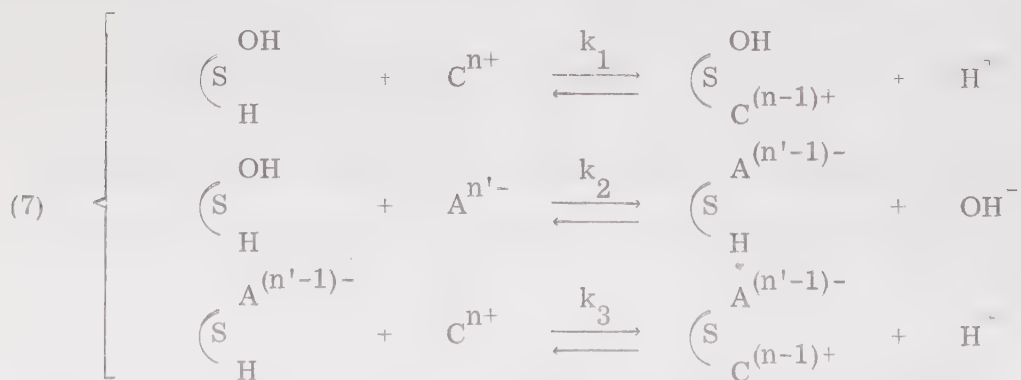
Nous constatons d'après nos résultats expérimentaux que les cations Na^+ , Mg^{2+} et NH_4^+ fixés sont totalement éliminés du solide pour un pH convenable. Par contre des essais effectués à pH basique montrent qu'une partie des ions sulfate adsorbés l'est de manière irréversible. Cette quantité est constante, voisine de $2 \cdot 10^{-3}$ M, nous l'appellerons q^S , alors que la quantité totale d'anions adsorbés sera représentée par q^t . Dans tous les essais, les ions sodium chimisorbés sont en concentrations inférieures à 10^{-3} M.

Les figures 4 et 5 montrent que $\log \frac{q_{NH_4^+}}{(NH_4^+)}$, $\log \frac{q_{Mg^{2+}}}{(Mg^{2+})}$ et $\log \frac{q_{SO_4^{2-}}^t - q_{SO_4^{2-}}^S}{(SO_4^{2-})}$ sont des fonctions linéaires du pH.

La pente de ces droites égale à ± 1 , indique qu'un seul proton ou hydroxyle est libéré par cation ou anion adsorbé.

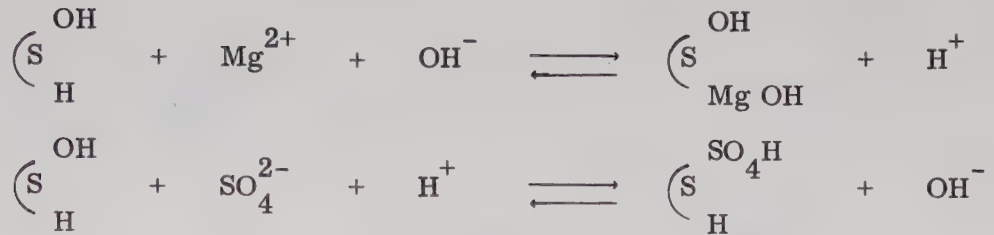
II - REACTIONS D'ECHANGES ET CONSTANTES D'EQUILIBRE

Nous considérons que le précipité en contact avec une solution de cations C^{n+} et d'anions $A^{n'-}$ donne lieu aux réactions équilibrées suivantes :



Il faut remarquer que la représentation du complexe superficiel est très formelle, en particulier le site peut garder la même charge électrique dans les

deux membres de l'équation par formation de complexes basiques ou acides, par exemple :



L'examen des résultats expérimentaux peut dans certains cas renseigner sur la composition exacte du complexe.

1/ Précipitation de l'hydroxyde en présence de sulfate de magnésium

Nous considérons les réactions d'échange (7) en affectant des indices (') et (") les constantes d'équilibre relatives aux cations échangeables Mg^{2+} et Na^+ . A partir des relations (7) nous exprimons les concentrations des complexes formés :

$$(8) \quad q_{\text{Mg}^{2+}} = \left[\left(\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right) + \left[\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right) \right] = \left[\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right) \right] \left[k'_3 k_2 \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{OH}^-)} + k'_1 \right] \frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)}$$

$$(9) \quad q_{\text{Na}^+} = \left[\left(\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{array} \right) + \left[\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{array} \right) \right] = \left[\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right) \right] \left[k''_3 k_2 \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{OH}^-)} + k''_1 \right] \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{H}^+)}$$

$$\begin{aligned} (10) \quad q_{\text{SO}_4^{2-}} &= \left[\left(\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right) + \left[\left(\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{array} \right) + \left[\left(\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right) \right] = k_2 \left[\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right) \right] \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{OH}^-)} \left[1 + k''_3 \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{H}^+)} + k'_3 \frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)} \right] \right. \\ &= q^t - q^s \end{aligned}$$

Les relations déduites des courbes des figures 4 et 5 peuvent encore s'écrire :

$$(11) \quad q_{\text{Mg}^{2+}} = A \frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)}$$

$$(12) \quad q_{\text{SO}_4^{2-}} = B \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{H}^+)} = q_{\text{SO}_4^{2-}}^t - q_{\text{SO}_4^{2-}}^s$$

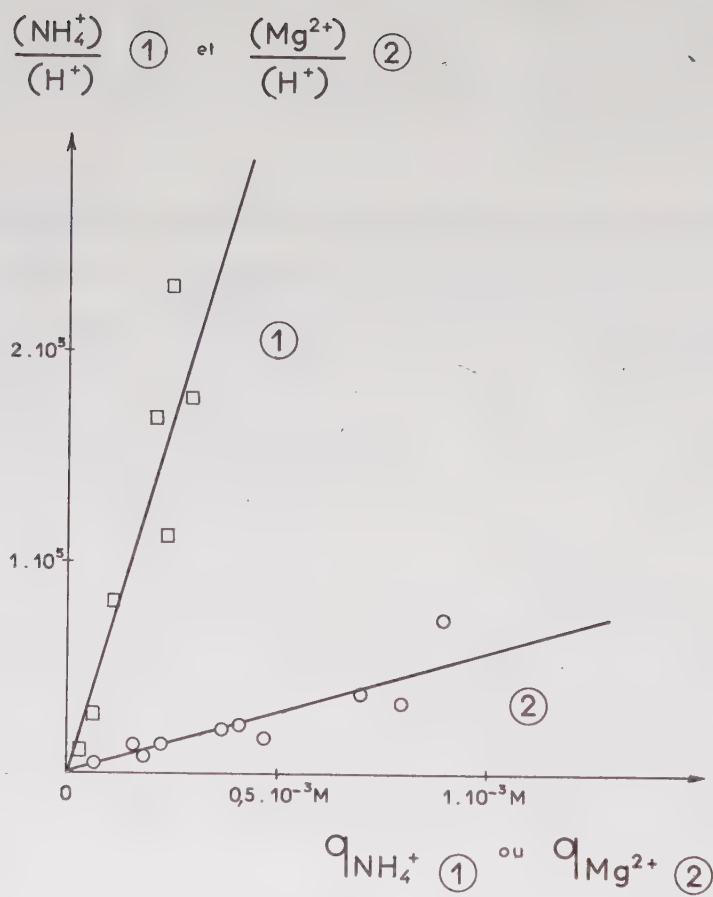


FIGURE 6 : Quantités de cations ammonium ou magnésium entraînés par le précipité en fonction de la composition cationique de la solution.

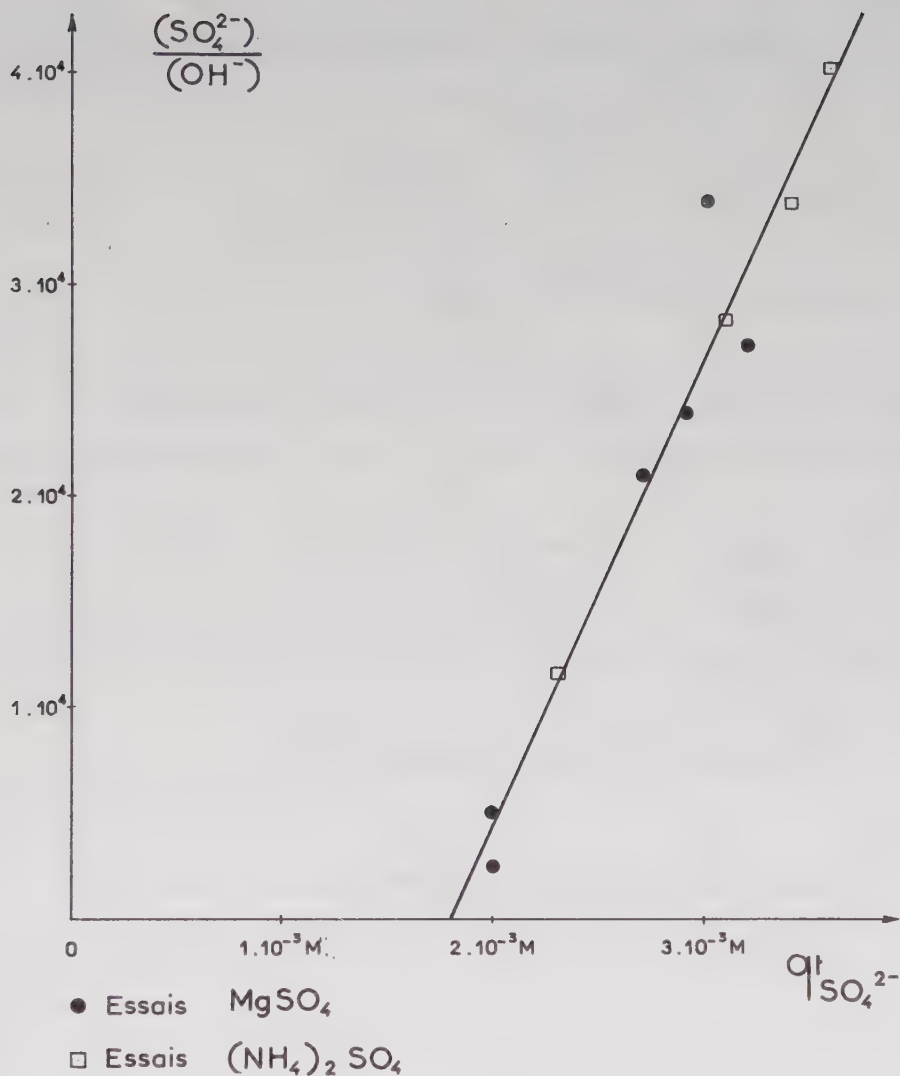


FIGURE 7 : Quantités d'ions SO_4^{2-} entraînés par le précipité en fonction de la composition ionique de la solution.

Les figures 6 et 7 représentent respectivement $q_{\text{Mg}^{2+}}$ et $q_{\text{SO}_4^{2-}}^t$ en fonction de $\frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)}$ et $\frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{OH}^-)}$. Nous vérifions que la courbe 2 de la figure 6 passe par l'origine tandis

que la droite de la figure 7 coupe l'axe des abscisses au point $q_{\text{SO}_4}^{\text{S}2-} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.
 Cette quantité $q_{\text{SO}_4}^{\text{S}2-}$ est ainsi déterminée de façon plus précise.

Les relations (8) (10) (11) (12) prises deux à deux permettent d'écrire :

$$\frac{B}{A} = \frac{k_2 \left[1 + k'_3 \frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)} + k''_3 \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{H}^+)} \right]}{k'_1 + k'_3 k_2 \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{OH}^-)}}$$

Les variables (Na^+) , (H^+) , (Mg^{2+}) et (SO_4^{2-}) étant indépendantes la constance du rapport entraîne les conditions :

$$k'_3 \frac{(\text{Mg}^{2+})}{(\text{H}^+)} + k''_3 \frac{(\text{Na}^+)}{(\text{H}^+)} \ll 1$$

et
$$k'_3 k_2 \frac{(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{OH}^-)} \ll k'_1$$

c'est-à-dire :

$$\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{array} \right] \ll \left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{H} \end{array} \right]$$

et
$$\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right] \ll \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right]$$

Les termes $\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{array} \right]$ et $\left[\begin{array}{c} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Mg}^+ \end{array} \right]$ sont donc négligeables dans les relations (8) (9) (10).

La chimisorption cationique s'effectue principalement selon la réaction :



Dans ce cas les coefficients A et B représentent respectivement les quantités $k'_1 \left[\begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{pmatrix} \right]$ et $k_2 \left[\begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{pmatrix} \right]$. Ceci est interprété aisément en considérant la concentration des sites $\begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{pmatrix}$ comme très grande en regard des quantités adsorbées et voisine du nombre total N de sites actifs en équivalent par litre. Les coefficients angulaires des droites de la figure 7 et de la droite 2 de la figure 6 permettent de calculer :

$$k'_1 \cdot N = 17,4 \cdot 10^{-9}$$

$$k_2 \cdot N = 45 \cdot 10^{-9}$$

2/ Précipitation de l'hydroxyde d'aluminium en présence de sulfate d'ammonium

Les calculs sont effectués rigoureusement de la même manière. Les résultats expérimentaux (courbe 1 de la figure 6) montrent de même que $\left[\begin{pmatrix} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{NH}_4 \end{pmatrix} \right]$ et $\left[\begin{pmatrix} \text{SO}_4^- \\ \text{S} \\ \text{Na} \end{pmatrix} \right]$ sont négligeables devant $\left[\begin{pmatrix} \text{OH} \\ \text{S} \\ \text{H} \end{pmatrix} \right]$. Les points relatifs à l'adsorption de l'anion s'ordonnent sur la même droite que dans le cas précédent (figure 7). Le coefficient angulaire de la droite 1 de la figure 6 nous donne directement.

$$k'''_1 \cdot N = 1,5 \cdot 10^{-9}$$

Nous constatons que le complexe hydroxyde d'aluminium-ammonium est plus stable que le complexe hydroxyde-magnésium.

3/ Adsorption simultanée d'ions ammonium et magnésium

L'hydroxyde d'aluminium est précipité en présence de sulfate de magnésium. Au bout de 30 minutes une quantité connue de chlorure d'ammonium à l'état de cristaux est ajoutée à la solution. L'utilisation du chlorure d'ammonium au lieu du sulfate permet de limiter l'accroissement de force ionique de la solution. Nous dosons alors les différents constituants du système. L'ion chlorure n'est pas adsorbé de façon sensible par l'hydroxyde.

Pour des quantités d'ions adsorbés inférieures ou égales à $4 \cdot 10^{-3}$ M nous vérifions que le rapport

$$\frac{q_{\text{Mg}^{2+}}}{(\text{Mg}^{2+})} \bigg/ \frac{q_{\text{NH}_4^+}}{(\text{NH}_4^+)}$$

est constant et voisin de 12, valeur correspondant à celle déduite des relations (11)

et (12) appliquées au mélange considéré. Les points représentatifs de $\log \frac{q_{Mg^{2+}}}{(Mg^{2+})}$ et $\log \frac{q_{NH_4^+}}{(NH_4^+)}$ en fonction du pH se placent sur les droites (1) et (2) de la figure 4. Nous les avons représentés sur la figure 4 bis.

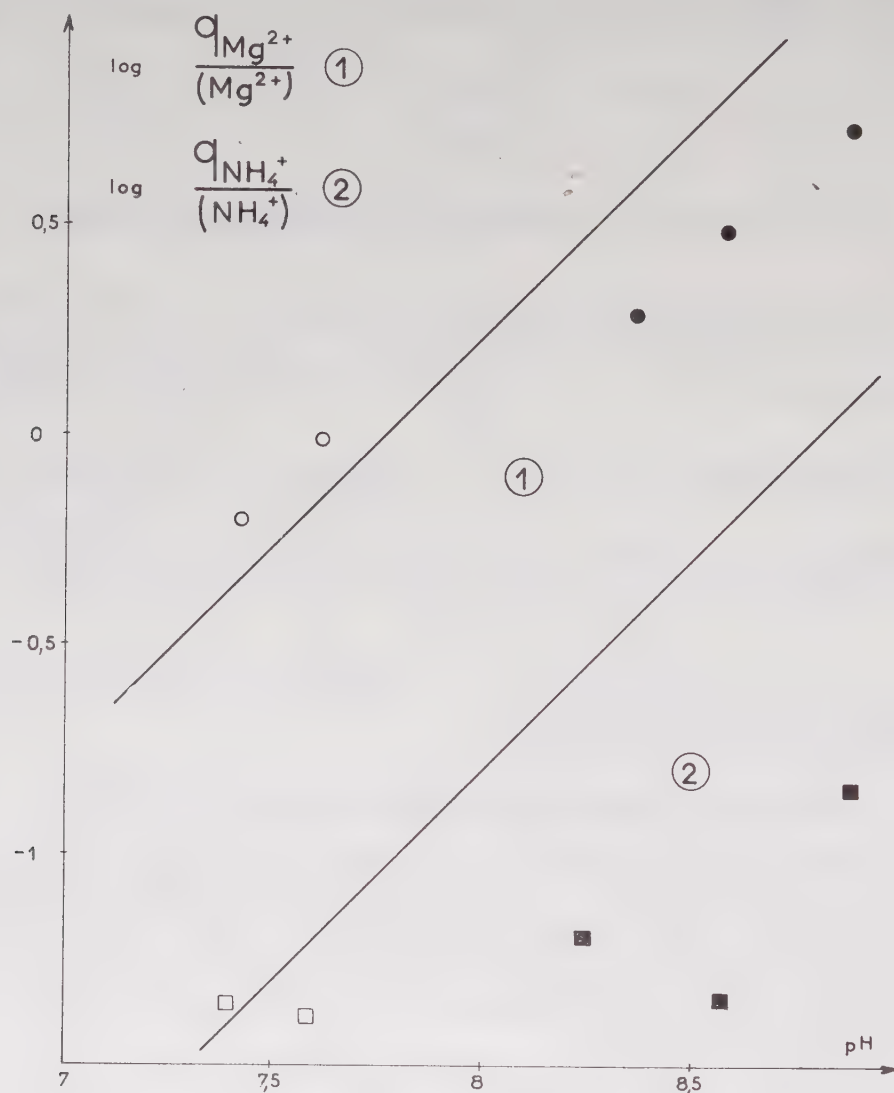


FIGURE 4 bis : Entraînement simultané des ions NH_4^+ et Mg^{2+} à partir de solutions de $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$

- ○ et □ correspondent à des quantités adsorbées inférieures ou égales à $4 \cdot 10^{-3} M$.
- ● et ■ correspondent à des quantités adsorbées plus importantes.

Nous avons obtenu des quantités de cations adsorbées plus importantes pour des pH de fin de précipitation voisins de 8 et de fortes concentrations en sels d'ammonium et de magnésium. Au pH considéré les concentrations des complexes $\left(\text{S}^{\text{SO}_4^-}_{\text{H}}\right)$, $\left(\text{S}^{\text{SO}_4^-}_{\text{Na}}\right)$, $\left(\text{S}^{\text{SO}_4^-}_{\text{Mg}^+}\right)$ sont négligeables. Les points figuratifs des différents essais ne sont plus situés sur les droites de la figure 4 bis. Il est nécessaire d'exprimer le nombre N de sites actifs comme suit :

$$N = \left[\left(\text{S}^{\text{OH}}_{\text{H}} \right) \right] + \left[\left(\text{S}^{\text{OH}}_{\text{Na}} \right) \right] + \left[\left(\text{S}^{\text{OH}}_{\text{Mg}^+} \right) \right] + \left[\left(\text{S}^{\text{OH}}_{\text{NH}_4^+} \right) \right]$$

N a une valeur bien définie, différente de $\left[\left(\text{S}^{\text{OH}}_{\text{H}} \right) \right]$, car un ou plusieurs complexes du type $\left(\text{S}^{\text{OH}}_{\text{C}} \right)$ ne sont plus en quantités négligeables. Les quantités d'ions magnésium et ammonium adsorbées s'expriment par :

$$\frac{q_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (\text{H}^+)}{(\text{Mg}^{2+})} = k'_1 [N - \Sigma q_c]$$

et

$$\frac{q_{\text{NH}_4^+} \cdot (\text{H}^+)}{(\text{NH}_4^+)} = k'''_1 [N - \Sigma q_c]$$

Les courbes représentatives des variations de $\frac{q_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (\text{H}^+)}{(\text{Mg}^{2+})}$ et $\frac{q_{\text{NH}_4^+} \cdot (\text{H}^+)}{(\text{NH}_4^+)}$ en fonction de $\Sigma q_c = q_{\text{Mg}^{2+}} + q_{\text{Na}^+} + q_{\text{NH}_4^+}$ sont des droites de pentes k'_1 et k'''_1 (figure 8).

Elles coupent l'axe des abscisses en un point correspondant à une valeur de N voisine de $15 \cdot 10^{-3}$ M. Il est remarquable de constater que la quantité N est comparable à la teneur en ions aluminium du précipité : $22,5 \cdot 10^{-3}$ M.

En prenant cette valeur de N nous pouvons alors exprimer les constantes d'équilibre des réactions en cause :

$$k'_1 \approx 10^{-6}$$

$$k'''_1 \approx 10^{-7}$$

$$k_2 \approx 3 \cdot 10^{-6}$$

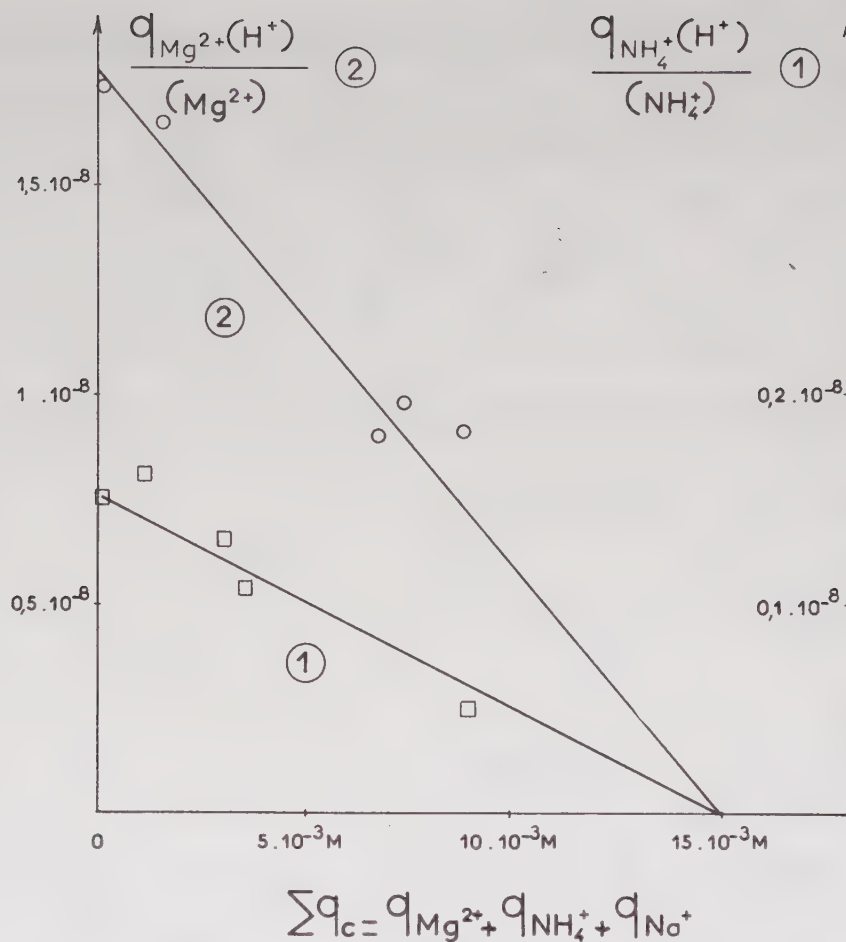


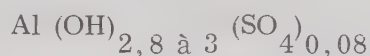
FIGURE 8 : Détermination du nombre de sites de l'hydroxyde d'aluminium responsables de la chimisorption des ions Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ .

III - CONCLUSION

Nous vérifions ainsi que l'entraînement des ions par le précipité d'hydroxyde d'aluminium obéit à la loi d'action de masse dans le cas où l'ion ne forme pas un composé de structure avec l'hydroxyde (cas du sulfate). La présence d'une forte concentration d'ions ammonium est nécessaire pour éviter l'adsorption d'ions

magnésium car le complexe hydroxyde-magnésium est le plus stable. Nos résultats montrent en outre la stabilité du précipité d'hydroxyde dans le domaine de pH 7 à 8,5 pour un "vieillissement" n'excédant pas une heure.

La quantité d'ions sulfate non échangeable doit être considérée comme incluse dans la structure de l'hydroxyde sous forme d'un hydroxysulfate d'aluminium. L'existence de ce type de composé a été montrée par de nombreux auteurs ⁽⁸¹⁾ ⁽⁸²⁾ ⁽⁸³⁾. Ainsi BRITTON constatait que la précipitation de l'hydroxyde était complète pour une quantité de base inférieure à la quantité théorique, phénomène dû à la coprécipitation du sulfate d'aluminium ⁽⁸⁴⁾. Dans notre cas si la phase solide correspondante était homogène, elle aurait la formule brute suivante :



En définitive il apparaît qu'on peut appliquer au problème de l'entraînement des ions par les précipités les mêmes lois que celles qui rendent compte des échanges ioniques entre une solution et un solide ionique très divisé. Dans le cas présent il semble logique d'identifier les sites actifs avec les atomes d'aluminium du précipité. Nous présumons que cela est encore valable pour l'oxyde d'aluminium étudié dans le chapitre précédent, qui manifeste en certains points de sa surface des propriétés identiques.

CHAPITRE VI

ENTRAÎNEMENT DES IONS PAR UN PRÉCIPITÉ CONSTITUÉ D'UN GEL MIXTE SILICE-ALUMINE

Les gels mixtes sont des solides mal connus. Leur étude est complexe compte tenu du nombre important de paramètres qui les définissent. Ces composés manifestent une activité remarquable en craquage catalytique alors que les gels de silice pure et d'alumine pure sont peu actifs. Il faut donc admettre une combinaison entre ces deux oxydes dont la nature fait l'objet d'avis très partagés ⁽⁸⁵⁾ ⁽⁸⁶⁾. La structure amorphe du solide ne permet pas la mise en évidence de composés définis par diffraction des rayons X ⁽¹⁾.

Nous avons mis en oeuvre un gel mixte, de rapport molaire Al/Si égal à 1/3, qui d'après les travaux de DE MOURGUES correspond aux caractéristiques les plus intéressantes ⁽¹⁾. Ce gel contient 32.10^{-3} M de sodium pour 14 grammes de solide. Nous avons appliqué les réactions générales d'échanges anioniques et cationiques précédemment exposées en étudiant l'adsorption à pH constant de solutions de sulfate de magnésium et de sulfate d'ammonium. Nous avons effectué en outre des essais parallèles d'adsorption, dans les mêmes conditions expérimentales avec des gels de silice ou d'alumine pris isolément.

I - TRAVAUX ANTERIEURS RELATIFS AUX PROPRIÉTÉS ACIDES DES GELS MIXTES SILICE-ALUMINE

1/ Existence de centres actifs de divers types

De nombreux chercheurs se sont efforcés de lier les propriétés acides de la surface du solide à son activité catalytique ⁽²⁾ ⁽¹⁾ ⁽⁸⁷⁾. Actuellement on distingue deux formes d'acidité, l'une créée par la présence d'un proton dissociable ou acidité

de BRÖNSTED, l'autre due à l'existence dans le solide de sites accepteurs d'une paire d'électrons nommée acidité de LEWIS. TRAMBOUZE et collaborateurs ont montré que pour un traitement thermique du solide effectué dans un domaine de température inférieur à 700°C, la somme de ces deux types d'acidité était sensiblement constante et voisine de la teneur maximum du gel en métal alcalin ⁽¹⁾. Selon cet auteur l'acide protonique formé par hydratation des centres actifs semble être transformable en acide de LEWIS par chauffage, mais cette opération n'est pas réversible ⁽³⁷⁾.

2/ Mesure de l'acidité des gels mixtes

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour évaluer les différentes acidités ^{(1) (88)}. Il est très difficile de trouver une réaction acide-base qui soit vraiment spécifique d'un type d'acidité. Dans la plupart des cas il y a réaction simultanée du réactif sur les centres protoniques et les centres de LEWIS (cas de l'ammoniac) et d'autre part la mesure de l'acidité de LEWIS en milieu anhydre est entachée de l'erreur due aux traces d'eau toujours présentes.

Néanmoins BARTHOMEUF ⁽⁸⁹⁾ étudiant l'évolution de ces différents types d'acidité révèle l'existence en milieu aqueux de sites acides de force et d'origine différentes. Elle s'efforce de les caractériser par adsorption d'ions Na^+ en présence de divers anions et par mise en oeuvre d'indicateurs colorés.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le pH d'équilibre est voisin de 7 pour les différents essais effectués. Les quantités d'aluminium et de silicium non précipitées ne varient pas quelle que soit la proportion de sel ajouté.

Le tracé des isothermes d'adsorption relatifs aux ions NH_4^+ d'une part et Mg^{2+} d'autre part révèle l'existence de deux limites de saturation (figure 9). Nous avons construit l'isotherme relatif aux ions magnésium adsorbés en fonction de la quantité totale de magnésium en solution à l'équilibre qui est sous forme d'ions Mg^{2+} ou de molécules non dissociées MgSO_4 . La concentration des ions Mg^{2+} en solution s'exprime en fonction de la quantité totale de magnésium selon :

$$\left[\text{Mg}^{2+} \right] = \frac{\left[\text{Mg}^{2+} + \text{MgSO}_4 \right]}{1 + f_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot f_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \frac{\left[\text{SO}_4^{2-} \right]}{K}}$$

K est la constante de dissociation du sulfate de magnésium ($K = 4,4 \cdot 10^{-3}$). Le tableau suivant représente les concentrations molaires des différents constituants à l'équilibre ainsi que les quantités d'ions adsorbés en mole par litre de solution.

Force ionique	0,4	0,4	0,4	0,4	0,45	0,5	0,7	0,7	1	1,1	1,4
$[SO_4 \text{ total}]$	0,14	0,144	0,146	0,149	0,157	0,185	0,210	0,228	0,288	0,337	0,385
$[Mg \text{ total}]$	0,0008	0,0038	0,0053	0,008	0,0156	0,043	0,066	0,083	0,143	0,192	0,239
$[Na^+]$	$\approx 0,28$										
(H^+)	$\approx 10^{-7}$										
$[Mg^{2+}]$ adsorbé $\times 10^3$	0,6	0,65	0,83	0,64	2,05	2	3,3	5	5	5	6

Tableau VII

La concentration des ions SO_4^{2-} étant élevée et les coefficients d'activité des ions n'étant pas connus, en toute rigueur la concentration des ions Mg^{2+} en solution à l'équilibre demeure indéterminée. Si nous considérons les essais correspondant à des forces ioniques comprises entre 0,4 et 0,5 la concentration en sulfate reste constante. Dans ces conditions $f_{SO_4^{2-}}$ et $f_{Mg^{2+}}$ varient très peu, donc :

$[Mg^{2+}] = \alpha \cdot [Mg \text{ total}]$, α étant une constante. Pour les forces ioniques comprises entre 0,7 et 1,1 l'augmentation de la concentration en sulfate est compensée par la diminution du produit $f_{SO_4^{2-}} \cdot f_{Mg^{2+}}$ évalué d'après les données de la littérature ⁽⁹²⁾,

dans ce cas $[Mg^{2+}] = \beta \cdot [Mg \text{ total}]$, β étant également un facteur à peu près constant.

L'effet de saturation manifesté par l'isotherme de la figure 9 est donc bien réel.

L'adsorption simultanée de cations NH_4^+ et Mg^{2+} d'une solution de sulfate de magnésium et d'ammonium montre que la fixation de l'un des cations n'influe

pas sensiblement sur l'adsorption de l'autre. On peut donc admettre l'existence de deux types de sites différents.

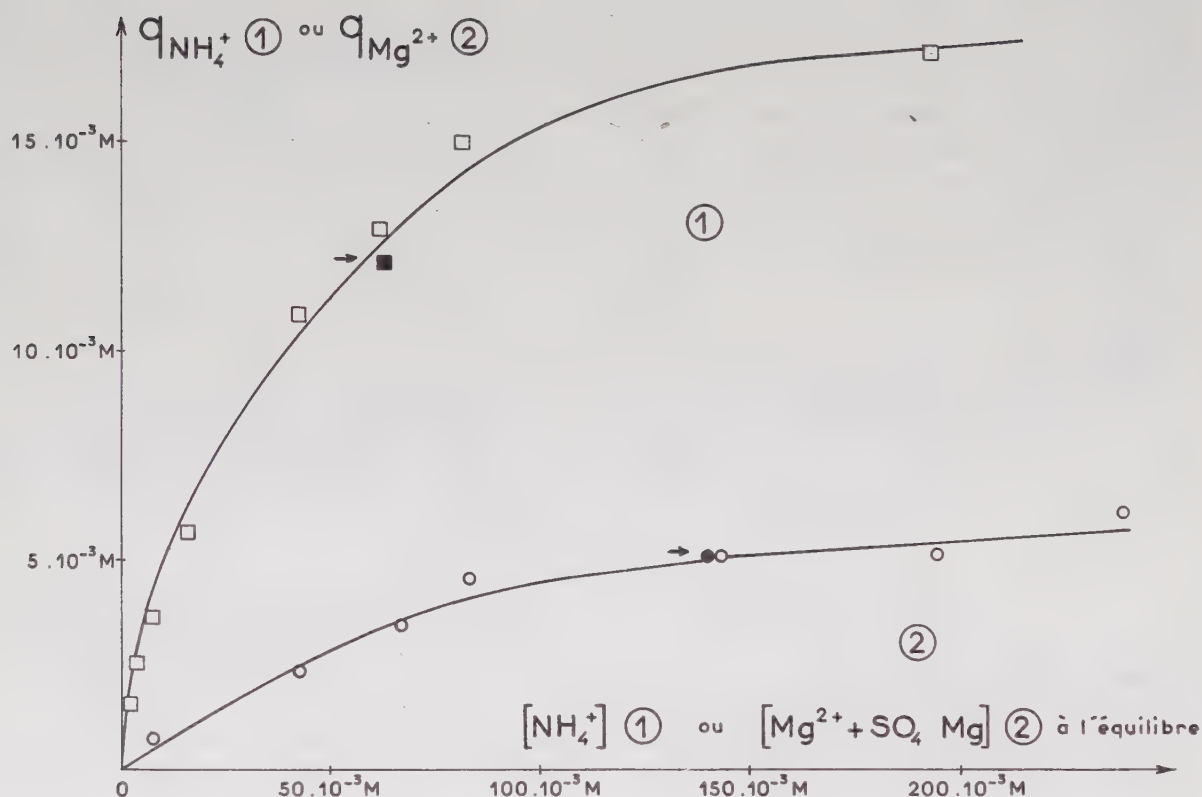


FIGURE 9 : Isothermes d'adsorption relatifs aux cations NH_4^+ ou Mg^{2+}

Nous avons indiqué par une flèche les points relatifs au mélange MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

D'autre part le sodium entraîné par le précipité est échangeable par les ions ammonium ou magnésium. La figure 10 montre que tout le sodium fixé peut être éliminé par adsorption d'ions NH_4^+ , la quantité totale libérée étant supérieure à la quantité d'ammonium adsorbée, résultat déjà obtenu par BARTHOMEUF ⁽⁸⁹⁾.

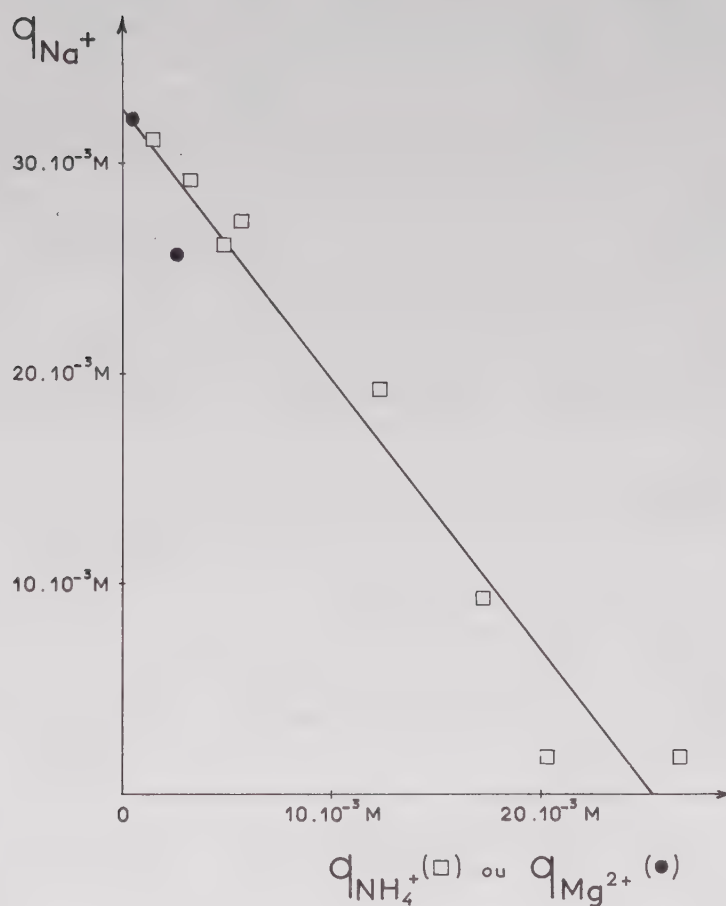


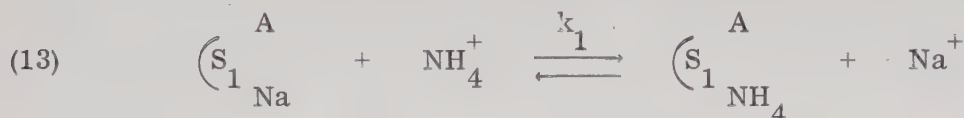
FIGURE 10 : Influence de la chimisorption d'ions NH_4^+ (□) ou Mg^{2+} (●) sur la teneur en sodium du gel mixte silice-alumine.

III - EQUATIONS REACTIONNELLES ET CONSTANTES D'EQUILIBRES

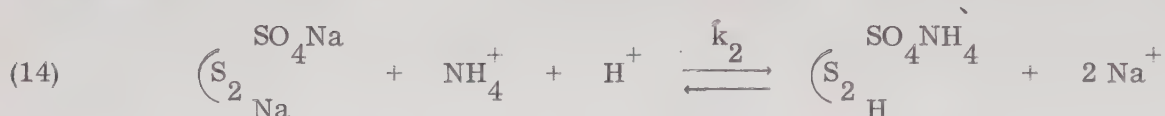
Le nombre de complexes superficiels pouvant exister à partir de deux anions OH^- , SO_4^{2-} , de quatre cations H^+ , NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} et divers sites de chimisorption (S_1 , S_2 etc... permet d'envisager un très grand nombre de réactions équilibrées. En particulier nos résultats expérimentaux sont compatibles avec de

nombreux schémas réactionnels. Nous en retiendrons un à titre d'exemple. Il implique deux types de sites $(S_1$ et $(S_2$, la surface du solide étant homogène respectivement pour $(S_1$ et $(S_2$.

Les équilibres concernant les ions NH_4^+ seraient les suivants :



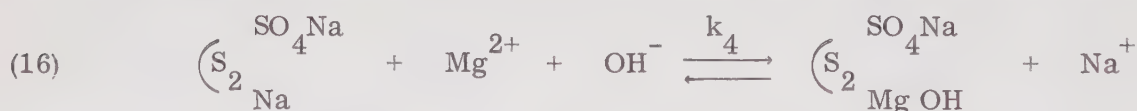
A représente un anion OH^- ou SO_4^{2-} , la précision des dosages ne permet pas cette identification.



L'action ultérieure des ions Mg^{2+} sans libération d'ions Na^+ mettrait en cause des réactions suivantes :



Les ions Mg^{2+} en l'absence d'ions NH_4^+ libéreraient les ions Na^+ selon le schéma :



Nous ne prétendons pas que ce schéma représente avec exactitude les mécanismes réactionnels. Il a l'avantage de rendre compte de la plupart des faits expérimentaux. Contrairement à de nombreux auteurs, nous n'avons fait ici aucune hypothèse sur la structure des sites $(S_1$ et $(S_2$. Pour TRAMBOUZE et Collaborateurs ⁽³⁷⁾ par exemple les gels silice-alumine possèdent des ions aluminium tétra-coordinés sous l'influence des ions Si^{4+} . Cette structure particulière serait à l'origine de l'acidité protonique. Sous l'influence de traitements thermiques cet acide se déshydraterait plus ou moins en donnant naissance à un anhydride qui est un acide de LEWIS et dans lequel l'aluminium est tri ou hexacoordiné ⁽²⁾.

Notre symbolisme nous permet d'écrire des équilibres et de déterminer des constantes sans préjuger de la constitution chimique du solide. Nous n'avons envisagé que des échanges ioniques et non des réactions de LEWIS car la molécule d'eau est une base de LEWIS très forte, elle est par conséquent difficilement échangeable en solution aqueuse avec une autre molécule par réaction de coordinance.

Nous n'avons fait aucun dosage en milieu organique pour mettre en évidence l'acidité de LEWIS du solide. Enfin nous n'avons pas fait état de sites simples ($S_1 - A$, $S_2 - C$ qui ne constituent que des cas particuliers de la théorie plus générale que nous proposons (anion ou cation difficilement échangeable ou non échangeable). L'hypothèse de sites doubles à la fois anioniques et cationiques est seule capable de rendre compte de l'influence de la nature des anions de la solution sur les échanges cationiques signalés par différents auteurs ⁽⁸⁹⁾ et manifestés nettement par nos propres travaux sur l'alumine et l'hydroxyde d'aluminium.

Soient N_1 , N_2 les concentrations de sites de chaque espèce et q_1 , q_2 les concentrations de complexe ammoniacal relatives à chacun. Si k_1 et k_2 sont les constantes d'équilibres apparentes définies en considérant comme constants les coefficients d'activité des complexes superficiels, la loi d'action de masse appliquée aux équilibres (13) et (14) conduit aux relations :

$$(17) \quad \frac{q_1}{[NH_4^+]} = \frac{f_{NH_4^+}}{f_{Na^+}} \cdot \frac{k_1}{[Na^+]} [N_1 - q_1] = A_1 [N_1 - q_1]$$

$$(18) \quad \frac{q_2}{[NH_4^+]} = \frac{f_{NH_4^+}}{f_{Na^+}^2} \cdot \frac{k_2 (H^+)}{[Na^+]^2} [N_2 - q_2] = A_2 [N_2 - q_2]$$

A_1 et A_2 peuvent être assimilés à des constantes. En effet d'une part le pH à l'équilibre de nos essais est égal à 7 et d'autre part la concentration en sodium des solutions est toujours voisine de 0,28 M. Enfin dans le domaine des forces ioniques comprises entre 0,4 et 0,6 la littérature ⁽⁹²⁾ ⁽⁹⁰⁾ indique que les coefficients d'activité moyens des solutions de Na_2SO_4 et $(NH_4)_2SO_4$ varient de 0,4 à 0,3 et correspondent dans notre cas à des valeurs sensiblement constantes des coefficients d'activité des ions Na^+ et NH_4^+ .

La figure 11 montre que le rapport

$$(19) \quad \frac{q_1 + q_2}{[NH_4^+]} = \frac{q_{NH_4^+}}{[NH_4^+]} \text{ est une fonction linéaire de } q_{NH_4^+}, \text{ d'où}$$

$$\frac{q_{NH_4^+}}{[NH_4^+]} = -A q_{NH_4^+} + B = -A_1 q_1 - A_2 q_2 + A_1 N_1 + A_2 N_2$$

ce qui implique les conditions :

$$(20) \quad \left\{ \begin{array}{l} B = A_1 N_1 + A_2 N_2 \\ B = A (N_1 + N_2) \\ A_1 A_2 + A^2 = A (A_1 + A_2) \end{array} \right.$$

L'indétermination sur A_1 et A_2 peut être levée en considérant les variations de la quantité de sodium adsorbée. Celle-ci est exprimée à partir des équilibres (13)(14) et de la relation (19) :

$$(21) \quad q_{Na^+} = N - q_{NH_4^+} + \frac{AN_2 (N - q_{NH_4^+})}{(N - q_{NH_4^+}) A + A_2 q_{NH_4^+}}$$

avec $N = N_1 + N_2$

Or la figure 10 montre que q_{Na^+} est une fonction linéaire de $q_{NH_4^+}$, $\frac{dq_{Na^+}}{dq_{NH_4^+}}$ doit être indépendant de $q_{NH_4^+}$, ce qui entraîne $A_2 = A$ et d'après l'ensemble des conditions

(20): $A_1 = A$. Connaissant :

$$A = \frac{f_{NH_4^+}}{f_{Na^+}} \cdot \frac{k_1}{[Na^+]} = \frac{f_{NH_4^+}}{f_{Na^+}^2} \cdot \frac{k_2 (H^+)}{[Na^+]^2} = 17,2$$

nous en déduisons les valeurs respectives de k_1 et k_2 , si nous prenons comme valeurs approchées :

$$f_{Na^+} \approx f_{NH_4^+} \approx 0,7 \quad , \quad [Na^+] = 0,28 \text{ M}$$

$$\text{et } (H^+) = 10^{-7} \text{ M}$$

soit

$$\begin{array}{l} k_1 \approx 5 \\ k_2 \approx 10^7 \end{array}$$

Le nombre N total de sites actifs se déduit de la figure 11

$$N \approx 25.10^{-3} \text{ M}$$

Le nombre de sites de type (S_2) est obtenu à partir de l'équation (21) pour $q_{NH_4^+} = 0$ soit :

$$N_2 \approx 7.10^{-3} \text{ M} \quad \text{d'où} \quad N_1 \approx 18.10^{-3} \text{ M}$$

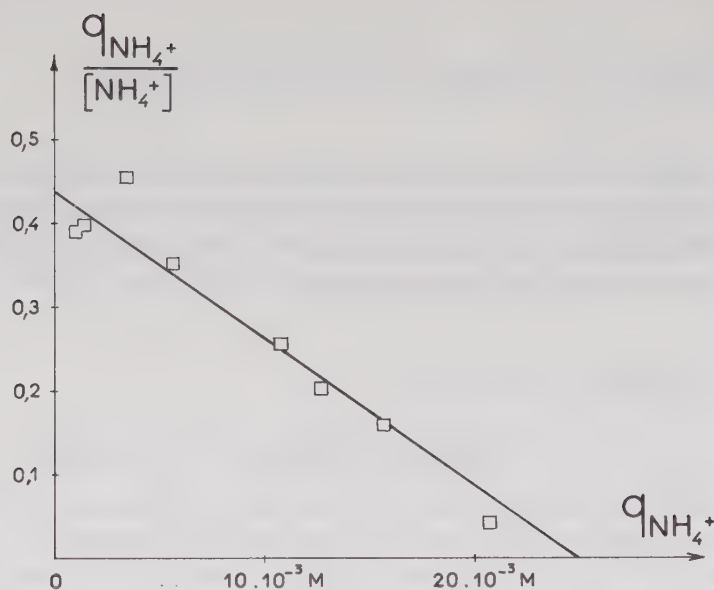


FIGURE 11 : Quantités de cations ammonium adsorbés par le gel mixte en fonction de la concentration des ions ammonium en solution.

L'absence de données précises concernant d'une part l'activité des ions Mg^{2+} et SO_4^{2-} dans des solutions de force ionique élevée et d'autre part la libération d'ions Na^+ par chimisorption d'ions Mg^{2+} ne nous a pas permis de vérifier les équilibres (15) et (16). Néanmoins dans l'hypothèse où les sites (S_2) sont responsables de la chimisorption du magnésium, la figure 9 nous permet d'évaluer approximativement : $N_2 \approx 6.10^{-3} \text{ M}$.

Cette valeur correspond de façon satisfaisante à celle calculée précédemment à partir des résultats relatifs aux ions NH_4^+ .

En conclusion il semble très difficile de mesurer l'acidité protonique d'une surface solide, il faudrait en effet définir au préalable l'état de référence ce qu'on ne fait jamais. Dans notre cas l'état de référence peut être

$\left(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{S}_1 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$, $\left(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{S}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$, ou bien $\left(\begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{S}_1 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$, $\left(\begin{smallmatrix} \text{SO}_4\text{H} \\ \text{S}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$. D'un cas à l'autre l'acidité diffère d'environ 30 %. Ainsi pourrait s'expliquer la discordance de certaines données de la littérature concernant le dosage de l'acidité protonique d'un même matériau.

IV - RECHERCHE DE L'ORIGINE DES CENTRES ACTIFS

Afin d'étudier la contribution respective de chacun des composants du gel mixte, nous avons effectué des essais d'adsorption sur un précipité de silice ou d'hydroxyde d'aluminium préparé dans des conditions de concentrations et de pH identiques à celles du gel mixte précédent.

1/ Mode de préparation

a) Précipité d'hydroxyde d'aluminium

Celui-ci est obtenu en remplaçant la solution de silicate de sodium utilisée pour le gel mixte par une solution de soude de même concentration en sodium. Le solide présente après séchage à l'étuve une surface spécifique de 110 m² par gramme, très différente de celle de l'hydroxyde d'aluminium étudié au chapitre V.

b) Précipité de silice

Une solution de silicate de sodium 0,8 M est amenée à pH 7 par addition goutte à goutte d'acide sulfurique 10 N. La silice précipitée est diluée, puis insolubilisée en milieu acide. Le milieu réactionnel est ensuite neutralisé par une solution de soude 2 N. Les concentrations des réactifs et le volume total du mélange ont été choisis très voisins de ceux utilisés pour le gel mixte. Il ne reste en suspension que $2,5 \cdot 10^{-3}$ M de silicium. La surface spécifique du solide obtenu est de 160 m² par gramme.

2/ Propriétés adsorbantes des gels de silice et d'alumine

Le tableau suivant représente les quantités maximales de cations adsorbés par les deux précipités, quantités très faibles en regard de celles obtenues à partir du gel mixte.

Précipités	q_{Na^+}	$q_{NH_4^+}$	$q_{Mg^{2+}}$
hydroxyde d'aluminium 4,1 g de solide par litre	0	$1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
silice 9,1 g de silice par litre	$1,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	1 -	0

Tableau VIII

L'examen de ces résultats montre clairement que la nature de l'acidité observée sur le gel mixte est tout à fait différente de celle du précipité de silice ou d'hydroxyde d'aluminium. Il n'est donc pas possible de déduire la chimisorption par le gel mixte des propriétés particulières de chacun des hydroxydes.

CONCLUSION

Le but de notre étude était de replacer dans le contexte de la loi d'action de masse certains échanges ioniques aux interfaces de solides finement divisés et de solutions aqueuses. Nous avons montré qu'un centre actif anionique était toujours associé à un centre actif cationique dans le cas des oxydes. La surface de l'alumine peut être considérée comme homogène par famille de sites. Elle présente des propriétés analogues à celles d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium. Le problème se complique pour les gels mixtes silice-alumine. Cependant on peut théoriquement caractériser les sites d'échanges en choisissant convenablement les réactifs et les domaines de concentration. La limitation réside plus dans la sensibilité des méthodes de dosage que dans le nombre de types de sites à étudier.

L'analyse proposée est fructueuse pour de nombreuses applications pratiques.

Il est possible d'améliorer les dosages "d'acidité protonique" proposés par divers auteurs. L'utilisation d'un réactif type de composition constante ne permet généralement pas une détermination directe du nombre de sites d'un type donné. Par contre au moyen de plusieurs essais effectués à différentes concentrations et à température constante, il devient possible de déterminer une constante d'équilibre et un "recouvrement total" par méthode d'extrapolation.

L'entraînement des ions par les précipités en chimie analytique relève de l'analyse phénoménologique précédente. La connaissance des constantes d'équilibre correspondant à divers ions (cations et anions) en présence, permet de prévoir d'une part les ions préférentiellement adsorbés sur le précipité, et d'autre part les ions à introduire dans la solution pour éviter certains entraînements.

Les propriétés d'échanges superficielles permettent de caractériser certains changements structuraux, indécélables aux rayons X, résultant par exemple de traitements thermiques ou mécaniques. Nous avons ainsi mis en évidence une évolution des propriétés superficielles de l'oxyde d'aluminium par traitement ther-

mique à des températures supérieures à 500°C. De nouveaux centres de chimisorption apparaissent associés à des constantes d'équilibre particulières.

Il devient possible de déterminer des surfaces spécifiques à partir des isothermes d'échange ionique si les propriétés du solide en cause sont au préalable parfaitement connues ⁽⁴⁴⁾ .

Un certain nombre de lacunes subsistent qui demanderaient chacune un travail de recherche important :

- la distribution des charges électriques entre la solution et le solide joue un rôle fondamental dans le mécanisme de floculation des suspensions. Des essais d'électrophorèse nous ont montré l'importance considérable de la nature de l'ion échangé sur la mobilité des particules dans le champ électrique.

- nous n'avons pas abordé l'étude des échanges entre un solide et une solution dans un solvant non ionisant qui relève de la théorie acido-basique de LEWIS.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DE MOURGUES L. - Thèse Lyon 1957.
- (2) WEIL J.L. - Thèse Lyon 1960.
- (3) HOLM, BAILEY, CLARK - Journal of Phys. Chem. 1959, 63, 129.
- (4) DANFORTH J.D. - 2e Congrès International de catalyse Paris. 1960, p. 1 271.
- (5) LUMBROSO R. - Journal de recherches du C.N.R.S. 1960, 50, 33.
- (6) FRIPIAT J.J., CLOOS P., PONCELET A. - Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, p.208.
- (7) CLOOS P., FRIPIAT J.J., PONCELET G., PONCELET A. - Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, p. 215.
- (8) SHIRASAKI T. - J. Electrochem. Soc. Japon 1961, 4, 29.
- (9) TREMILLON B. - Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, p. 275.
- (10) THOMSON - J. Roy. Agl. Soc. England 1850, 11, 313.
- (11) MARTIN H., LAUDELOUT H. - J. Chimie Physique 1963, 9, 1 086.
- (12) HESSE G. - Chem. Ztg. 1950, 74, 647.
- (13) SCHULTZ O.E., GMELIN R. - Z. Naturforschg. 1954, 9b, 27.
- (14) NACHOD F.C. - "Ion exchange", Academic Press. New-York 1949.
- (15) UMLAND F. - Z. Electrochem 1956, 60, 689.
- (16) AHRLAND S., GRENTHE L., NOREN B. - Acta Chemica Scand. 1960, 14 1 059.

- (17) WILHEM E., WEY R. - Bull. Serv. Carte géolog. Als. Lorr. 1961, 4, 149.
- (18) PIERONI L.J., DRANOFF J.S. - A.I.E. Journal 1963, 9, 42.
- (19) CHANG M.L., THOMAS G.W. - Soil science Soc. of Am. Proceedings. 1963, 3, 281.
- (20) TANANAEV, SHPIRT, SENDULSKAJA - Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1961, 139, 907.
- (21) TAR, MESZAROS, KOMAROMY - Magyar Kem. Folyirat. 1962, 68, 413.
- (22) DUROV, PEROVA, RASPOPOV - Dokl. Akad. Nauk SSSR 1962, 143, 849.
- (23) DE S.K. - Kolloid Zeitschrift. 1961, 2, 134.
- (24) PODESVA, KYRS, HORAK - Collect. Czechosl. Chem. Comm. 1963, 12, 3 257.
- (25) ERMOLENKO, LEVINA - Kolloid Zhur. 1959, 21, 564.
- (26) KOLARIK, KOURIM - Collect. Czechosl. Chem. Communic. 1960, 4, 1 000.
- (27) YONEKUBO T. - Nippon Kagaku Zasshi 1963, 84, 502.
- (28) WILLIAMS K.C., DANIEL J.L., THOMSON W.J., KAPLAN R.I., MAATMAN R.W.
Journal of Phys. Chem. 1965, 69, 250.
- (29) EGOROV Y.V., KRILOV E.I., TKATCHENKO E.V. - Kolloid. Zhur. 1962, 24, 303.
- (30) DUGGER D.L., STANTON J.H., IRBY B.N., MAC CONNEL B.L., CUMMINGS
W.W., MAATMAN R.W. - Journal of Phys. Chem. 1964, 4, 68.
- (31) KOLARIK Z., SZLAUR J. - Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 1963, 28, 1 993.
- (32) ASTON J.G., GREYSON J. - "2nd International Congress of Surface Activity,"
Butterworths Scientific Publications. London. 1957, p. 39.
- (33) WEBER W.J., MORRIS C.J. - J. Amer. Wat. Works Ass. 1964, 4, 447.
- (34) OKUDA M., TACHIBANA T. - Bull. Chem. Soc. Jap. 1960, 33, 863.
- (35) GERY M. - Thèse Doctorat 3e cycle Lyon 1963.
- (36) FELDEN M. - Thèse Nancy 1959.

- (37) TRAMBOUZE Y., DE MOURGUES L., PERRIN M. -
C.R. Acad. Sc. 1953, 236, 1 023
J. Chimie Phys. 1954, 51, 723.
- (38) THOMAS C.L. - Ind. Eng. Chem. 1949, 41, 2 564.
- (39) TAMELE M.W. - Discuss. Faraday Soc. 1950, 8, 270.
- (40) TRAMBOUZE Y., DE MOURGUES L., PERRIN M. - C.R. Acad. Sc. 1952, 234, 1 770.
- (41) MICHOU-SAUCET M.A. - Thèse doctorat 3e cycle Lyon 1963.
- (42) SICLET G., LENOIR J., EYRAUD C. - Bull. Soc. Chim. Fr. à paraître.
- (43) SICLET G. - Thèse doctorat 3e cycle Lyon 1964.
- (44) CHARVERIAT L. - Thèse Lyon 1965.
- (45) EYRAUD C., LENOIR J., SICLET G., MICHOU-SAUCET M.A., PIERRON P. -
C.R. Acad. Sc. 1963, 256, 2 404.
- (46) SCHWARZENBACH, BIEDERMANN - Helv. Chim. Acta 1949, 31, 678.
- (47) GLASSTONE S. - "Electrochimie des solutions". Alcan. Paris 1936, p. 103.
- (48) GAINES G.L., THOMAS H.C. - J. Chem. Phys. 1953, 21, 714.
- (49) ROBINSON M.D., PASK J.A., FUERSTENAU D.W. - J. Amer. Ceram. Soc.
1964, 47, 516.
- (50) HOLTZMAN W. - Journal of Colloid Sc. 1962, 17, 363.
- (51) FRICKE R., NEUGEBAUER U.W., SCHÄFER H. - Z. Anorg. Allg. Chem. 1953,
273, 215.
- (52) BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E. - J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309.
- (53) LENOIR J. - Thèse Lyon 1960.
- (54) CUER J.P. - Thèse Lyon 1960.
- (55) GINSBERG H., HUTTIG W., STIEHL H. - Z. Anorg. Allg. Chem. 1962, 318, 238.
1961, 309, 233.

- (56) MATHIEU M.V. - Thèse Lyon 1956.
- (57) TOPCHIEVA K.V., MOSKOVSKAIA I.F. - Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1958, 123, 891.
- (58) DAVIES C.W. - Trans. Faraday Soc. 1927, 23, 351.
- (59) CHARLOT G. - "Analyse qualitative". Masson. Paris 1957.
- (60) JONES H.W., MONK C.B. - Trans. Farad. Soc. 1952, 48, 929.
- (61) PRIBIL R. - "Komplexone in der Chemischen Analyse" - V.E.V. Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin. 1961.
- (62) YATSIMIRSKI K.B., VASIL'EV V.P. - "Instability Constants of Complex Compounds". Pergamon Press. London. 1960.
- (63) CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING J., TREMILLON B. - "Les réactions électrochimiques", Masson. Paris 1959.
- (64) YEN-CHIH-HSIEN, LIU-SHU-CHENG - Acta Chim. Sinica 1964, 6, 546.
- (65) KOLTHOFF I.M., LINGUANE J.J. - "Polarography", Interscience Publishers. New-York. 1952. p. 533.
- (66) KÖNIG H. - Z. Analyt. Chem. 1963, 196, 401.
- (67) BOWER C.A. - Soil Science of Am. Proc. 1959, 1, 29.
- (68) KAHANE - Bull. Soc. Chim. Fr. 1930, p. 390.
- (69) SCHWAB G.M., JOCKERS U.K. - Angew. Chem. 1937, 50, 546.
- (70) PERI J.B. - Journal of Phys. Chem. 1965, 69, 211.
- (71) GERY M. - Thèse Lyon (à paraître)
- (72) CAILLAT R., CUER J.P., ELSTON J., JUILLET F., POINTUD R., PRETTRE M., TEICHNER S.J. - Bull. Soc. Chim. Fr. 1959, p. 152.
- (73) ARGHIROPOULOS B., ELSTON J., HILAIRE P.L., JUILLET F., TEICHNER S.J. Proc. 4th Int. Symp. React. Solids - Amsterdam - 1960, p. 525.
- (74) WAGNER C., SCHOTTKY W., - Z. Phys. Chem. 1931, B 11, 163.

- (75) WAGNER C. - Z. Phys. Chem. 1933, B 22, 181.
- (76) BEVAN D.J.M., ANDERSON J.S. - Disc. of Farad. Soc. 1950, 8, 238.
- (77) DUENWALD H., WAGNER C. - Z. Phys. Chem., 1933, B 22, 212.
- (78) CHARLOT G., BEZIER D. - "Analyse quantitative minérale", Masson. Paris. 1955, p. 132.
- (79) CALVET E., BOIVINET P., NOEL M., MAILLARD A., TERTIAN R. - Bull. Soc. Chim. Fr. 1953, p. 99.
- (80) TANIGAWA, KUMAGAI, KATO TAKI YAMA - Japan Analyst. 1965, 4, 320.
- (81) SEN GUPTA M.L. - J. Sci. Ind. Res. 1961, 20 B, 424.
- (82) PASCAL P. - "Traité de chimie minérale", tome VI - Masson Paris. 1961, p. 615.
- (83) LUCAS J.W., NEWTON G.W., SING K.S.W. - J. Appl. Chem. 1964, 14, 538.
- (84) BRITTON H.T.S. - J. Chem. Soc. 1925, p. 2 120.
- (85) PANTCHENHOFF C.M. - J. Chem. Phys. 1954, 51, 740.
- (86) PLANCK C.S.J. - Collect. Sc. 1947, 2, 413.
- (87) FLOCKHART B.D., PINK R.C. - Journal of catalysis 1965, 4, 90.
- (88) TRAMBOUZE Y. - C.R. Acad. Sc. 1951, 233, 648.
- (89) BARTHOMEUF D. - Thèse Lyon 1963.
- (90) "Handbook of Chemistry and Physics"
Chemical Rubber Publishing Company. Cleveland. Ohio. 1960, p. 2 611.
- (91) MAATMAN R.W., PRATER C.D. - Adsorption and Exclusion in Impregnation of porous catalytic supports - Ind. Eng. Chem. Feb. 1957, p. 253.
- (92) AKIMOV J.V. - "La corrosion des métaux" - Dunod Paris - 1957, p. 527-528.
- (93) "Chemistry of the soil" - FIRMAN E. BEAR, Rheinhold Publishing Corporation, New-York 1964, p. 200.
- (94) CHARLOT G., BEZIER D. - "Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative Minérale" - Masson. Paris - 1948, p. 40.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	13
CHAPITRE I - PRINCIPE DE L'ETUDE DES EQUILIBRES EN PHASE HETEROGENE	
I - Rappel des différents types d'adsorption	15
1/ Adsorption physique	15
2/ Adsorption chimique.....	15
II - Lois régissant la chimisorption	15
1/ Notion de surface homogène ou hétérogène	15
2/ Notion de site double anionique ou cationique	16
III - Détermination des constantes d'équilibre.....	17
CHAPITRE II - REACTIFS UTILISES	
I - Adsorbants	21
1/ Oxyde d'aluminium divisé	21
2/ Précipité d'hydroxyde d'aluminium.....	22
3/ Gel mixte silice-alumine.....	23
II - Réactifs adsorbés	23
1/ Sulfate de cuivre	23
2/ Nitrate de cuivre.....	24
3/ Sulfate d'ammonium.....	24
4/ Sulfate de magnésium.....	24
CHAPITRE III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I - Protocole d'adsorption	27
II - Traitement sous vide ou sous atmosphère contrôlée	28
III - Analyse chimique des solutions	29

CHAPITRE IV - ETUDE DE L'OXYDE D'ALUMINIUM DIVISE

I - Adsorption des réactifs sur l'alumine pure.....	35
1/ Résultats expérimentaux.....	35
2/ Equilibres mis en jeu.....	37
3/ Calcul des constantes d'équilibre.....	39
II - Etude de l'alumine activée par traitement thermique.....	41
1/ Chimisorption sur l'alumine préalablement chauffée à 800°C sous une pression de 10^{-2} mm de Hg.....	42
2/ Travaux relatifs à la stabilité des sites actifs de l'alumine.....	43
3/ Hypothèses sur la nature des nouveaux sites actifs...	44

CHAPITRE V - ENTRAINEMENT DES IONS PAR LE PRECIPITE D'HYDROXYDE D'ALUMINIUM

I - Résultats expérimentaux.....	49
II - Réactions d'échanges et constantes d'équilibre.....	52
1/ Précipitation de l'hydroxyde en présence de $MgSO_4$..	53
2/ Précipitation de l'hydroxyde en présence de $(NH_4)_2SO_4$.	57
3/ Adsorption simultanée d'ions NH_4^+ et Mg^{2+}	57

CHAPITRE VI - ENTRAINEMENT DES IONS PAR UN PRECIPITE CONSTITUE D'UN GEL MIXTE SILICE-ALUMINE

I - Travaux antérieurs relatifs aux propriétés acides des gels mixtes silice-alumine.....	63
II - Résultats expérimentaux.....	64
III - Equations réactionnelles et constantes d'équilibre.....	67
IV - Recherche de l'origine des centres acides.....	72
1/ Mode de préparation des précipités de silice et d'hydroxyde d'aluminium.....	72
2/ Propriétés adsorbantes de ces gels.....	72

CONCLUSION.....	75
-----------------	----

BIBLIOGRAPHIE.....	77
--------------------	----

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

DEPOT DE METAUX PAR REDUCTION CHIMIQUE SUR DES SUPPORTS VARIES

Vu :

Les Membres du Jury

MM. C. EYRAUD

S. TEICHNER

B. CLAUDEL

Y. TRAMBOUZE

Mme J. LENOIR

M. D. MASSIGNON

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé

le permis d'imprimer :

Lyon, le 9 mars 1966

Le Recteur,
Président du Conseil
de l'Université
P. LOUIS

